N° d'enregistrement au C.N.R.S.

A.O. 8515

THESE

DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par

JEAN LOUIS **BRISSET**

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

SUJET DE LA THESE :

Acido-basicité, Oxydo-réduction et Complexation dans les solvants mixtes eau-amine.

SOUTENUE LE 15 JUIN 1973 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. P. SOUCHAY, Président
J. TALBOT,
R. SCHAAL,
B. TREMILLON, } Examinateurs

N° d'enregistrement au C.N.R.S.

A.O. 8515

THESE

DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS VI

par

JEAN LOUIS BRISSET

POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

SUJET DE LA THESE :

Acido-basicité, Oxydo-réduction et Complexation dans les solvants mixtes eau-amine.

SOUTENUE LE 15 JUIN 1973 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. P. SOUCHAY, Président
J. TALBOT,
R. SCHAAL, } Examinateurs
B. TREMILLON,

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Cette Thèse a été préparée au Laboratoire de Physicochimie des Solutions de l'Université de Paris VI sous la direction de Monsieur le Professeur SCHAAL. Je le prie de trouver ici l'expression de ma plus profonde reconnaissance pour les encouragements qu'il m'a prodigués et la confiance qu'il m'a toujours témoignée en m'acceptant dans son laboratoire de recherches et en me confiant ensuite un poste d'Assistant.

Monsieur le Professeur SOUCHAY a toujours manifesté une extrême bienveillance à mon égard. Je suis heureux de lui exprimer ma vive gratitude et le remercie particulièrement d'avoir bien voulu présider le Jury de Thèse.

Ma gratitude va également à Monsieur le Professeur TREMILLON qui a très largement contribué à ma formation scientifique avant de m'accueillir dans son équipe d'enseignants. Je lui suis aussi reconnaissant pour les avis et les encouragements dont il m'a fait bénéficier.

Je remercie Monsieur le Professeur TALBOT, Directeur Adjoint de l' E.N.S.C.P. d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543920_0023

P L A N

CHAP. I - INTRODUCTION

1ère PARTIE

CHAP. II - GENERALITES p. 3

1 - Définition des notations
2 - Classification des solvants mixtes
3 - Constantes d'acidité K_a
4 - Définition de l'échelle pS^+
5 - Choix des solvants basiques
Bibliographie

CHAP. III - DETERMINATION DU PRODUIT IONIQUE p. 9

1 - Potentiel de l'électrode à hydrogène
2 - Calcul de (S^+)
3 - Détermination du produit ionique
4 - Comparaison des résultats
5 - Potentiels de jonction
Bibliographie

2ème PARTIE

CHAP. IV - NIVEAUX D'ALCALINITE p.21

1 - Fonction fH
2 - Courbes de limitation - Fonction g(H)
3 - Comparaison des niveaux d'alcalinité
4 - Autres modes de représentation (Strehlow)
Bibliographie

CHAP. V - SOLUTIONS TAMPONNEES EN MILIEU HYDROPYRIDINIQUE p. 33

1 - Calcul de $pS^{+}_{(T)}$

2 - Calcul de $pK_{a(T)}$

3 - Niveaux d'alcalinité des tampons

CHAP. VI - ETUDE D'INDICATEURS COLORES p. 38

1 - Détermination spectrophotométrique $\left|\frac{A^-}{AH}\right|$

2 - Détermination de pKs à l'aide d'indicateurs

3 - Choix des indicateurs

4 - Résultats expérimentaux

5 - Discussion

Bibliographie

CHAP. VII - VERIFICATIONS CINETIQUES p. 51

1 - Mélanges eau-BTA

2 - Mélanges eau-pyridine

Bibliographie

3ème PARTIE

CHAP. VIII - OXYDOREDUCTION p. 59

I - Généralités p. 59

II - Equation des courbes voltampérométriques

III - Réduction d'un cation métallique en métal soluble dans Hg

II2 - Réduction d'un cation métallique solvaté en espèce insoluble dans Hg et dans le solvant

II3 - Equilibre réversible entre formes oxydées et réduites en solution

I2 - Repérage des potentiels p. 62

Bibliographie

2 - Etude polarographique de la réduction de quinones en milieu hydropyridinique p. 67

21 - Réduction de quinones substituées p. 68

22 - Réduction de quinones non substituées p. 74

221 - Action de OH^-

222 - Pyridination

223 - Cas du chloranile

224 - Résultats expérimentaux

23 - Conclusion p. 76

Bibliographie

3 - Système ferrocène/ferricinium p. 79

Bibliographie

4 - Etude polarographique de cations métalliques p. 85

4.1 - Choix des cations

4.2 - Domaine d'électroactivité utilisable

4.3 - Potentiel normal apparent

4.4 - Acidité des cations

4.5 - Conclusion

Bibliographie

4ème PARTIE

CHAP. IX - NOTES COMPLEMENTAIRES SUR QUELQUES COMPLEXES DU FER p. 97

1 - Systèmes Fe II - dipyridile et Fe II 1-10 phénanthroline

2 - Complexe Fer - acide salicylique

3 - Système ferricyanure/ferrocyanure

CHAP. X - CONCLUSION

I - INTRODUCTION

L'étude des milieux de basicité élevée a été entreprise et développée dans un grand nombre de travaux, qui portent principalement sur des solvants purs non aqueux, souvent aprotiques tels que TETRAHYDROFURANNE - DIMETHYLACETAMIDE - DIMETHYLFORMAMIDE - N. METHYLACETAMIDE - DIMETHYLSULFOXYDE - DIOXANNE - HEXAMETHYL-PHOSPHOROTRIAMIDE, les alcools légers et les amines. Certains mélanges binaires hydroorganiques constituent également des milieux de forte basicité et présentent sur les solvants organiques purs des avantages pratiques et théoriques.
Ces milieux sont généralement plus dissociants que le solvant organique et ils dissolvent mieux les substances inorganiques ; la plupart des expériences peut être réalisée à température ordinaire, ce qui ne saurait être le cas dans l'ammoniaque liquide par exemple ; leur étude enfin n'impose pas de conditions de travail aussi sévères que les solvants rigoureusement anhydres. Mais, surtout ils donnent la possibilité de suivre sur toute une gamme de solvants de composition variable, des propriétés décrites par ailleurs dans le solvant organique pur et dans l'eau, ce qui facilite la comparaison de certaines hypothèses extrathermodynamiques indispensables pour relier les résultats obtenus dans chaque solvant pur et permet de mettre en évidence le role propre du solvant organique (basicité, pouvoir complexant). Enfin, et c'est historiquement la raison déterminante qui a suscité leur étude, ils ont permis l'établissement d'échelles d'acidité, riches d'applications dans le domaine de la cinétique chimique.

A l'exception des mélanges hydroalcooliques qui ont été largement exploités par de nombreux chercheurs, les solvants mixtes hydroorganiques n'ont été l'objet que d'un nombre relativement restreint d'études systématiques à l'extérieur du laboratoire. Cependant, des publications de plus en plus nombreuses sont consacrées à des aspects particuliers, et la bibliographie correspondante est reportée dans le courant du texte. Nous avons profité de l'expérience

du laboratoire sur les solvants mixtes dissociants et tenté de diversifier les connaissances acquises sur les solutions aqueuses d'alcools, d'aminoalcools, d'hydrazine, d'éthylènediamine ou sur les systèmes plus récemment abordés eau-DMSO et eau-dioxanne, en entreprenant l'étude de milieux particulièrement complexants : les mélanges d'eau et d'amine.

Toutefois, avant d'aborder les problèmes d'oxydoréduction qui constituent le but même de notre travail, nous avons dû nous assurer d'un contrôle satisfaisant de l'acidité dans les milieux mixtes, puisque celle-ci conditionne les propriétés oxydoréductrices. De plus, les solvants sélectionnés devaient posséder un produit d'autoprotolyse suffisamment faible et présenter ainsi un domaine d'acidobasicité utilisable relativement étendu.

Pour des raisons de simplicité, notre choix s'est d'abord porté sur une amine primaire, miscible à l'eau en toutes proportions, la n. butylamine, mais les valeurs du produit ionique des solutions aqueuses ont montré que ces mélanges se prêtaient mal à l'étude de réactions chimiques. Il en a été de même pour les solvants mixtes eau-hydrazine et eau-éthylènediamine abordés ensuite, bien qu'ils permettent d'atteindre des niveaux sensiblement plus basiques que eau-butylamine. Les solutions aqueuses de pyridine enfin, dont les produits ioniques plus faibles ont imposé la réalisation de tampons étalonnés à l'électrode, ont rendu possible l'étude ultérieure de propriétés acidobasiques à l'aide d'indicateurs, et celle de réactions d'oxydoréduction sur quelques produits organiques et inorganiques. Les phénomènes de complexation ont été également abordés mais limités à quelques exemples. Enfin, nous avons pu suivre sur une large gamme de concentrations en amine, le comportement du couple rédox particulier ferrocène/ferricinium souvent invoqué pour relier entre elles les échelles rédox relatives à différents solvants, et corréler nos résultats à ceux qui ont été publiés dans la littérature pour la pyridine pure.

1ère PARTIE.

II - SOLVANTS MIXTES - GENERALITES

I - Définition des notations

Dans l'ensemble de cette étude nous reprendrons l'essentiel des notations employées dans des travaux théoriques antérieurs ([1]) et nous désignerons par S un mélange en proportion fixée d'eau et de solvant organique amphiprotique RH, c'est-à-dire susceptible de former les seuls ions R^-, et RH_2^+. L'étude de ces milieux sera limitée au domaine où la constante diélectrique globale D demeure supérieure à 20, de manière à pouvoir légitimement négliger la présence de paires d'ions ; tous les solutés i seront introduits en concentration faible devant H_2O ou RH pour que S puisse être considéré comme une solution diluée de i et que l'activité de S demeure pratiquement constante. En négligeant alors les différentes solvatations possibles des ions, il apparait que 6 particules seulement sont mises en jeu : OH^-, R^-, H_2O, RH, H_3O^+, RH_2^+ et le passage des unes aux autres s'effectue par les réactions équilibrées suivantes :

(1) $2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$ $\qquad K_1 = (H_3O^+) \,.\, (OH^-)$

(2) $2RH \rightleftarrows RH_2^+ + R^-$ $\qquad K_2 = (R^-) \,.\, (RH_2^+)$

(3) $H_2O + RH_2^+ \rightleftarrows H_3O^+ + RH$ $\qquad K_3 = (H_3O^+) \,/\, (RH_2^+)$

(4) $H_2O + R^- \rightleftarrows OH^- + RH$ $\qquad K_4 = (OH^-) \,/\, (R^-)$

(5) $H_2O + RH \rightleftarrows H_3O^+ + R^-$ $\qquad K_5 = (H_3O^+) \,.\, (R^-)$

(6) $H_2O + RH \rightleftarrows OH^- + RH_2^+$ $\qquad K_6 = (OH^-) \,.\, (RH_2^+)$

En attribuant la valeur 1 au coefficient d'activité γi du soluté i infiniment dilué dans le solvant S et en choisissant comme états standards les états de RH et de H_2O dans chaque solvant mixte, la loi d'action de masse appliquée aux équilibres (1) à (6) prend les formes K_1 .... K_6.

Dans ces conditions, on convient d'appeler produit d'autoprotolyse ([1]) du solvant mixte la quantité

$$K_s = \left((RH_2^+) + (H_3O^+)\right) \cdot \left((R^-) + (OH^-)\right)$$

La notation symbolique $(S^+) = (RH_2^+) + (H_3O^+)$ et $(S^-) = (R^-) + (OH^-)$

qui mène à $K_s = (S^+) \cdot (S^-)$

conduit à assimiler formellement l'expression du produit ionique d'un solvant mixte à celle d'un solvant simple. L'analogie avec les définitions usuelles est étendue aux opérateurs $pK_s = - \log K_s$ et $pS^+ = - \log (S^+)$

D'une manière plus générale, on peut convenir de désigner par (S^+) la somme des activités du proton sous quelque forme de solvatation qu'il se trouve et par (S^-) la somme des activités des espèces ioniques issues du solvant mixte susceptibles de fixer un proton. L'expression du produit ionique d'un mélange hydroorganique précédemment établie apparait comme un cas particulier et il en est de même du produit ionique d'un solvant pur où K_s prend une forme dégénérée.

Il est à noter que le choix des états de référence n'est rigoureusement valable que dans un solvant S donné. Le passage d'un solvant S_1 à un solvant S_2 voisin impose d'introduire une hypothèse supplémentaire de nature extrathermodynamique sur laquelle nous reviendrons, de manière à rendre compte du changement d'état de référence.

2 - Classification des solvants mixtes hydroorganiques

Deux cas doivent être considérés, selon que le produit ionique est élevé ou non. Cette distinction repose sur l'importance des réactions d'échange entre H_2O et RH, symbolisées par les relations (5) et (6) et il s'ensuit éventuellement une dégénérescence de l'expression de K_s.

Lorsque les constituants du mélange réagissent peu l'un sur l'autre - eau et alcools par exemple - le produit ionique est faible. Par contre, lorsque cette action est notable, elle se traduit par un fort déplacement

des équilibres (5) et (6). Le produit ionique, relativement élevé, s'identifie alors à celle des constantes K_5 ou K_6 qui correspond à la réaction prépondérante, cette dernière dépendant de l'acidité relative de H_2O et RH. Des études menées au laboratoire sur les mélanges eau-acide acétique ou eau-éthanolamine ont confirmé les définitions de K_s données par Kilpi ([2]) d'une part, Grall ([3]) et Saint Paul ([4]) d'autre part.

De plus, si l'on suppose qu'en première approximation les coefficients d'activité du proton $\gamma_{H_3O^+}$ et $\gamma_{RH_2^+}$ sont peu différents et qu'il en est de même pour ceux des anions, soit :

$$\gamma_{H_3O^+} \simeq \gamma_{RH_2^+} \simeq \gamma_+ \qquad \gamma_{R^-} \simeq \gamma_{OH^-} \simeq \gamma_-$$

il devient possible d'évaluer (S^+) et (S^-) en termes de concentrations :

$$|S^+| = |H_3O^+| + |RH_2^+| \qquad (S^+) = \gamma_+ \, |S^+|$$

$$|S^-| = |HO^-| + |R^-| \qquad (S^-) = \gamma_- \, |S^-|$$

Ces relations montrent que $|S^+|$ ou $|S^-|$ sont pratiquement fixés par l'introduction d'acide ou de base forts dans un milieu de produit ionique élevé.

3 - Constante d'acidité K_a

En milieu hydro-organique, un acide AH participe aux équilibres :

$$AH + OH^- \rightleftarrows A^- + H_2O$$

$$AH + R^- \rightleftarrows A^- + RH$$

$$AH + H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+$$

$$AH + RH \rightleftarrows A^- + RH_2^+$$

et l'on définit les constantes d'acidité et de basicité par

$$K_a = \frac{(A^-)}{(AH)} \cdot \left((H_3O^+) + (RH_2^+)\right) \qquad K_b = \frac{(AH)}{(A^-)} \cdot \left((OH^-) + (R^-)\right)$$

qui s'identifient dans l'eau et les solvants organiques purs aux expressions dégénérées classiques. Soit, par le biais des notations symboliques S^+ et S^-

$$K_a = \frac{(A^-)\ (S^+)}{(AH)} \qquad K_b = \frac{(AH)\ (S^-)}{(A^-)}$$

ce qui entraîne : $K_s = K_a \cdot K_b$

Dans le cas des solvants alcalins à produit ionique élevé, les ions A^-, RH_2^+ et OH^- interviennent seuls dans les réactions, les expressions de K_s et de K_a s'en trouvent simplifiées :

$$K_s = (RH_2^+) \cdot (OH^-) \qquad K_a = \frac{(A^-) \cdot (RH_2^+)}{(AH)}$$

4 - Définition de l'échelle pS^+

Il est donc théoriquement possible d'attribuer à chaque mélange H_2O - RH un produit ionique et l'on disposera pour ce milieu d'un domaine d'acidobasicité dont l'étendue est égale à pK_s. La valeur zéro de l'échelle est arbitrairement fixée pour $(RH_2^+) = 1$ dans chacun des milieux intermédiaires entre l'eau et le solvant organique pur. Il en résulte la définition d'une échelle

$pS^+ = - \log (S^+)$ dans chaque mélange, telle que

$pS^+ = 0$ pour $(S^+) = 1$ dans le solvant S considéré.

Cette fonction s'identifie au pH dans l'eau (où $S^+ \equiv H_3O^+$) et permet la généralisation aux solvants mixtes d'une grandeur d'emploi usuel. Elle est de plus cohérente, puisque valeur mesurée et origine sont relatives à un même solvant.

5 - Choix des solvants basiques

Le choix du solvant RH est une conséquence naturelle des préoccupations du laboratoire qui s'est intéressé depuis plusieurs années aux milieux basiques. Parmi ceux-ci, les mélanges d'eau et d'amine offrent généralement l'avantage de ne faire intervenir que deux sortes d'ions : RH_2^+ et OH^-.
Le produit ionique élevé de ces solvants montre qu'ils se comportent comme des milieux tamponnés. Par contre, si le milieu mixte permet l'existence d'autres ions, leur activité ne peut être négligée a priori. C'est, par exemple, le cas des ions alkoxydes avec les aminoalcools.

Les mélanges d'eau et d'éthylènediamine (En) dont nous avons mesuré le produit ionique et précisé les niveaux de basicité [14] avaient déjà été abordés par Schaal et coll.[5,6] et par Touller [7] qui avaient défriché les milieux "superbasiques". D'autres solutions aqueuses d'amines ont été étudiées au laboratoire [8,10,11,14] mais ni l'éthanolamine [3,4,8,9,10] ni le diéthylaminoéthanol [10] dont les pK_a dans l'eau sont voisins de ceux de l'éthylènediamine, n'ont permis d'atteindre des niveaux d'alcalinité aussi élevés en solution aqueuse. Les solvants mixtes eau-hydrazine [11,12,13,14], étudiés par Schaal et Favier, puis de manière plus systématique par Bauer, ont donné des résultats comparables aux mélanges eau-En mais le caractère fortement réducteur du solvant se superpose aux propriétés basiques et suscite des difficultés supplémentaires. Nous avons entrepris l'étude de la basicité des solutions aqueuses d'amine sur un exemple qui nous a paru simple, la butylamine [15] et nous l'avons étendue au cas d'une amine tertiaire à caractère aromatique, la pyridine [16], complétant ainsi les quelques travaux antérieurs existant à notre connaissance [17,18,19,20].

Les propriétés physiques et la préparation des solvants étudiés sont reportés à l'annexe au chapitre II.

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE II

1 - R. GABORIAUD - Ann. Chim. 1967, 2, 201.

2 - S. KILPI et A. MERETOJA - Z. phys. Chem. 1936, A 177, 442.

3 - M. GRALL - Thèse 3ème cycle, Paris 1964.

4 - P. SAINT-PAUL - Thèse 3ème cycle, Paris 1966.

5 - R. SCHAAL - J. Chim. phys. 1955, 52, 784.

6 - C. VERMESSE-JACQUINOT - J. Chim. phys. 1965, 62, 235.

7 - J.C. TOULLER - Thèse 3ème cycle, Paris 1964.

8 - F. MASURE ET R. SCHAAL - Bull. Soc. chim., 1956, p. 1138.

9 - J.C. TOULLER, M. GRALL, M.BIGOIS et B. TREMILLON - Bull. Soc. chim.1965, p.18

10 - R. GABORIAUD - J. Chim. phys. 1968, 65, 1155.

11 - R. SCHAAL et P. FAVIER - Bull. Soc. chim. 1959, p. 2011.

12 - D. BAUER - Bull. Soc. chim. 1965, p. 3302 - 1966, p.2631 - 1967, p.944.

13 - G.V. VITVITSKAYA - Elektrokhimiya 1968, p. 732 - cité par Chem. Abstr. 1968, 69, 5924.

14 - J.L. BRISSET - R. GABORIAUD et R. SCHAAL - J. Chim. phys. 1970, 67, 1726.

15 - R. GABORIAUD et J.L. BRISSET - J. Chim. phys. 1970, 67, 1715.

16 - J.L. BRISSET, R. GABORIAUD et R. SCHAAL - J. Chim. phys. 1971, 68, 1506.

17 - A. HANTZSCH et K.S. CALDWELL - Z. phys. Chem. 1908, 61, 227.

18 - H. WILSKI et G. KORTUM - Z. phys. Chem. NF. 1955, 5, 333.

19 - R. STEWART et J.P. O'DONNELL - J. amer. chem. Soc. 1962, 84, 493.
- Canad. J. Chem. 1964, 42, 1681.

20 - K. BOWDEN, A. BUCKEY et R. STEWART - J. amer. chem. Soc. 1966, 88, 947.

III - DETERMINATION DU PRODUIT D'AUTOPROTOLYSE APPARENT

Les différents calculs que nous allons rappeler ([1]) sont relatifs aux solutions aqueuses d'amines pour lesquelles la réaction équilibrée (6)

$$H_2O + RH \rightleftarrows OH^- + RH_2^+ \qquad (6)$$

prédomine mais ils sont immédiatement transposables au cas symétrique des mélanges eau-acide acétique où la réaction (5) fixe le produit ionique

$$H_2O + RH \rightleftarrows H_3O^+ + R^- \qquad (5)$$

I - Potentiel de l'électrode d'hydrogène en solution aqueuse d'amine

L'expression du produit d'autoprotolyse des mélanges d'eau et d'amine prend ainsi la forme simplifiée :

$$K_s = (RH_2^+) \cdot (OH^-)$$

L'équilibre du couple H_3O^+/H_2O avec l'électrode à hydrogène

$$1/2H_2 + mH_2O \rightleftarrows H_3O^+_{solv.} + e^-$$

impose un potentiel :

$$^S\pi = {}^S\pi^0(H_3O^+/H_2O) + h. \log (H_3O^+)$$

avec :

$$^S\pi^0(H_3O^+/H_2O) = -h.m.\log (H_2O) \qquad h = 2{,}3\,\frac{RT}{F}$$

Mais l'équilibre :

$$RH_2^+{}_{solv.} + (m - p)H_2O \rightleftarrows RH + H_3O^+ \text{ solv.}$$

de constante :

$$K_a = \frac{(RH)(H_3O^+)}{(RH_2^+)(H_2O)^{m-p}}$$

est réalisé en solution et fixe les proportions de proton solvaté par l'eau et par l'amine, ce qui entraîne à l'électrode :

$$1/2H_2 + RH + pH_2O \rightleftarrows RH_2^+{}_{solv.} + e^-$$

avec :

$$ {}^{S}\pi = {}^{S}\pi^{0}(RH_2^+/RH) + h.\log(RH_2^+) \qquad (1) $$

et :

$$ {}^{S}\pi^{0}(RH_2^+/RH) = h\log K_a - h.\log(RH)(H_2O)^p $$

Comme on ne connait que la concentration globale $|S^+|$ en protons solvatés (voir III, § 2), on utilise ${}^{S}\pi$ sous la forme :

$$ {}^{S}\pi = {}^{S}\pi^{0}(S^+/S) + h.\log(S^+) $$

avec :

$$ {}^{S}\pi^{0}(S^+/S) = h \log K_a - h \log \left(K_a(H_2O)^m + (RH)\ (H_2O)^p\right) $$

Dans le cas de solutions aqueuses d'acide acétique, un calcul analogue conduit à une expression formelle identique du potentiel et l'électrode à hydrogène est encore indicatrice de (S^+).

Par ailleurs, nous avons supposé que les divers ions sont solvatés préférentiellement par l'eau mais cette convention qui permet de simplifier l'écriture n'est pas indispensable et la généralisation à plusieurs formes de solvates qui peut être effectuée sans difficulté ne nous a pas paru nécessaire puisque les formules simples s'avèrent suffisantes pour rendre compte des résultats expérimentaux.

2 - Calcul de (S^+) en milieu mixte "acide" et "basique". Expression du potentiel

Lorsque l'on introduit dans la solution aqueuse d'amine une base forte à la molarité b, la concentration vraie en oxhydriles diffère de b car b´ ions proviennent de la réaction équilibrée entre les espèces solvatées (6) :

$$ RH + H_2O \rightleftarrows RH_2^+ + OH^- $$

$$ |S^-| = b + b' $$

Or $$ \frac{K_s}{\gamma_+ \gamma_-} = |RH_2^+| \cdot |OH^-| = b'(b + b') $$

D'où

$$|S^-| = \frac{1}{2}\left(b + \sqrt{b^2 + \frac{4K_s}{b^2\gamma_+\gamma_-}}\right)$$

et

$$(S^+)_b = \frac{K_s}{\gamma_-|S^-|} = \frac{1}{2}b\gamma_+\left(\sqrt{1 + \frac{4K_s}{b^2\gamma_+\gamma_-}} - 1\right) \qquad (2)$$

En milieu "acide", le calcul est analogue et conduit, en désignant par a la molarité de l'acide fort introduit, à :

$$|S^+| = \frac{1}{2}\left(a + \sqrt{a^2 + \frac{4K_s}{\gamma_+\gamma_-}}\right)$$

$$(S^+)_a = \frac{1}{2}a\gamma_+\left(1 + \sqrt{1 + \frac{4K_s}{a^2\gamma_+\gamma_-}}\right) \qquad (3)$$

L'ion acide n'est pas le proton solvaté par l'eau mais RH_2^+ et l'introduction d'acide fort dans le milieu modifierait la teneur du mélange en RH par attaque de l'amine. Il faut donc utiliser des solutions des sels d'aminium correspondants pour éviter la consommation du solvant.

Il s'ensuit qu'une électrode à hydrogène plongée dans un milieu mixte S "acide" ou "basique" prend par rapport à une électrode de référence (qui peut être une ECS par exemple) un potentiel ${}^S\pi'(S^+)$, soit :

$${}^S\pi'(S^+)_a = \pi^0 + h\log(S^+)_a$$

$$= \pi^0 + h\left(\log a + \log\gamma_+ + \log\frac{1}{2}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{4K_s}{a^2\gamma_+\gamma_-}}\right)\right) \qquad (4)$$

$${}^S\pi'(S^+)_b = \pi^0 + h\log(S^+)_b$$

$$= \pi^0 + h\log K_s/(S^-)_b$$

$$= \pi^0 - h\,pK_s - h\left(\log b + \log\gamma_- + \log\frac{1}{2}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{4K_s}{b^2\gamma_+\gamma_-}}\right)\right) \qquad (5)$$

le terme π^0 faisant intervenir ${}^S\pi^0(S^+/S)$ et le potentiel de la référence par rapport à un zéro dont le choix de la position fera l'objet d'une discussion ultérieure.

3 - Détermination du produit apparent d'autoprotolyse

Reprenant une méthode déjà décrite (1) et expérimentée (3), nous avons réalisé les piles (A) et (B) de force électromotrice E_A et E_B (reportées en annexe) comportant respectivement un acide fort HX ou une base forte MOH de concentration a et b dans le solvant S. Ces chaînes galvaniques comportent des jonctions J J' J'' qui introduisent des potentiels E_J correspondants dont nous ne pouvons évaluer l'importance. La pile (C) correspond à l'association convenable des piles (A) et (B) et sa force électromotrice E_C est telle que pour des concentrations égales en acide et en base a = b = c

$$E_C = E_B - E_A$$

(A)	Pt, H_2 1 atm.	HX (a) dans S	J' KCl sat. dans S	J KCl sat. aqueux		Hg_2Cl_2,Hg
(B)	Pt, H_2 1 atm.	MOH (b) dans S	J'' KCl sat. dans S	J KCl sat. aqueux		Hg_2Cl_2,Hg
(C)	Pt, H_2 1 atm.	MOH (b) dans S	J'' KCl sat. dans S	-J' HX (a) dans S		H_2, Pt

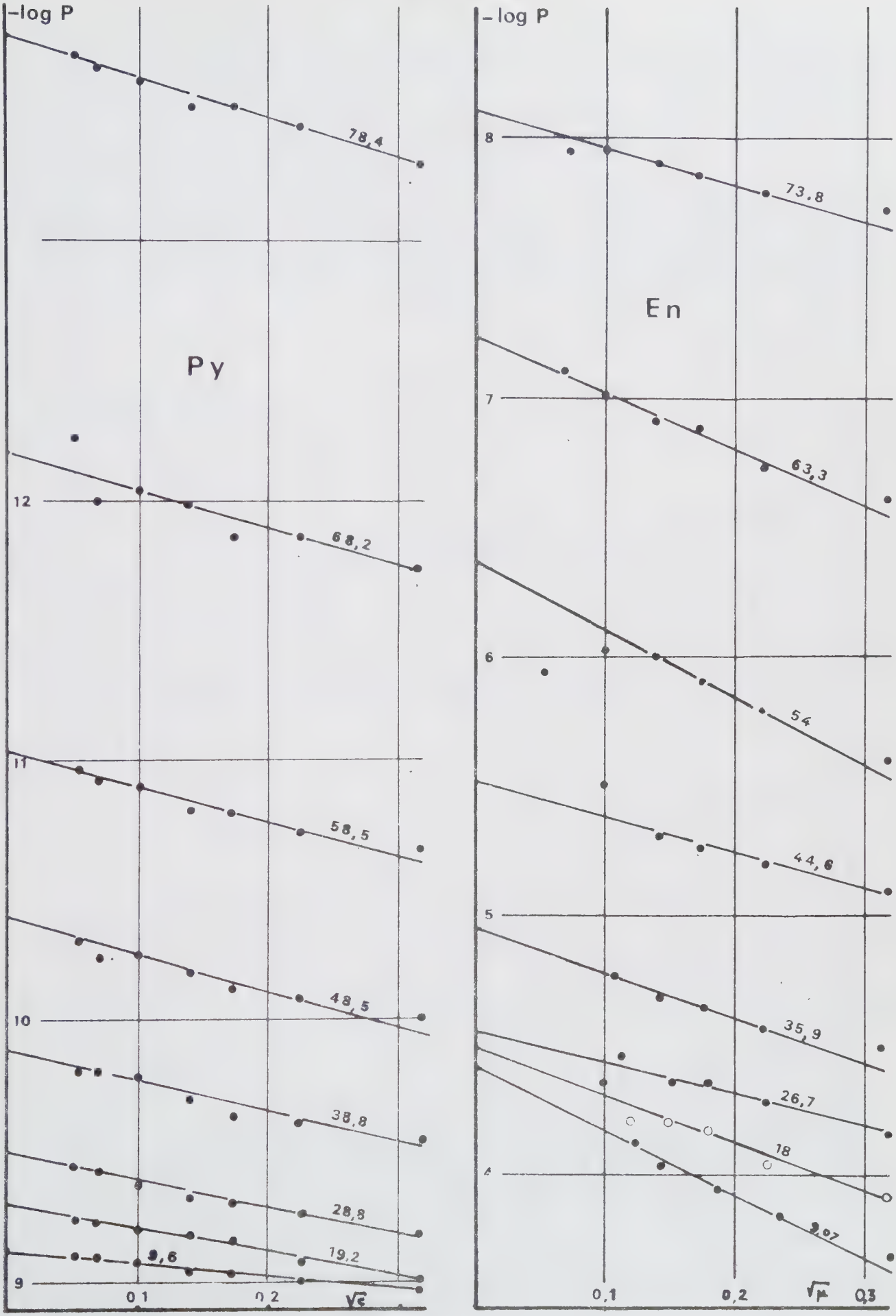
$$E_A = {}^W\pi^0_{cal} - {}^S\pi(S^+)_a + E_{J'} + E_J$$

$$E_B = {}^W\pi^0_{cal} - {}^S\pi(S^+)_b + E_{J''} + E_J$$

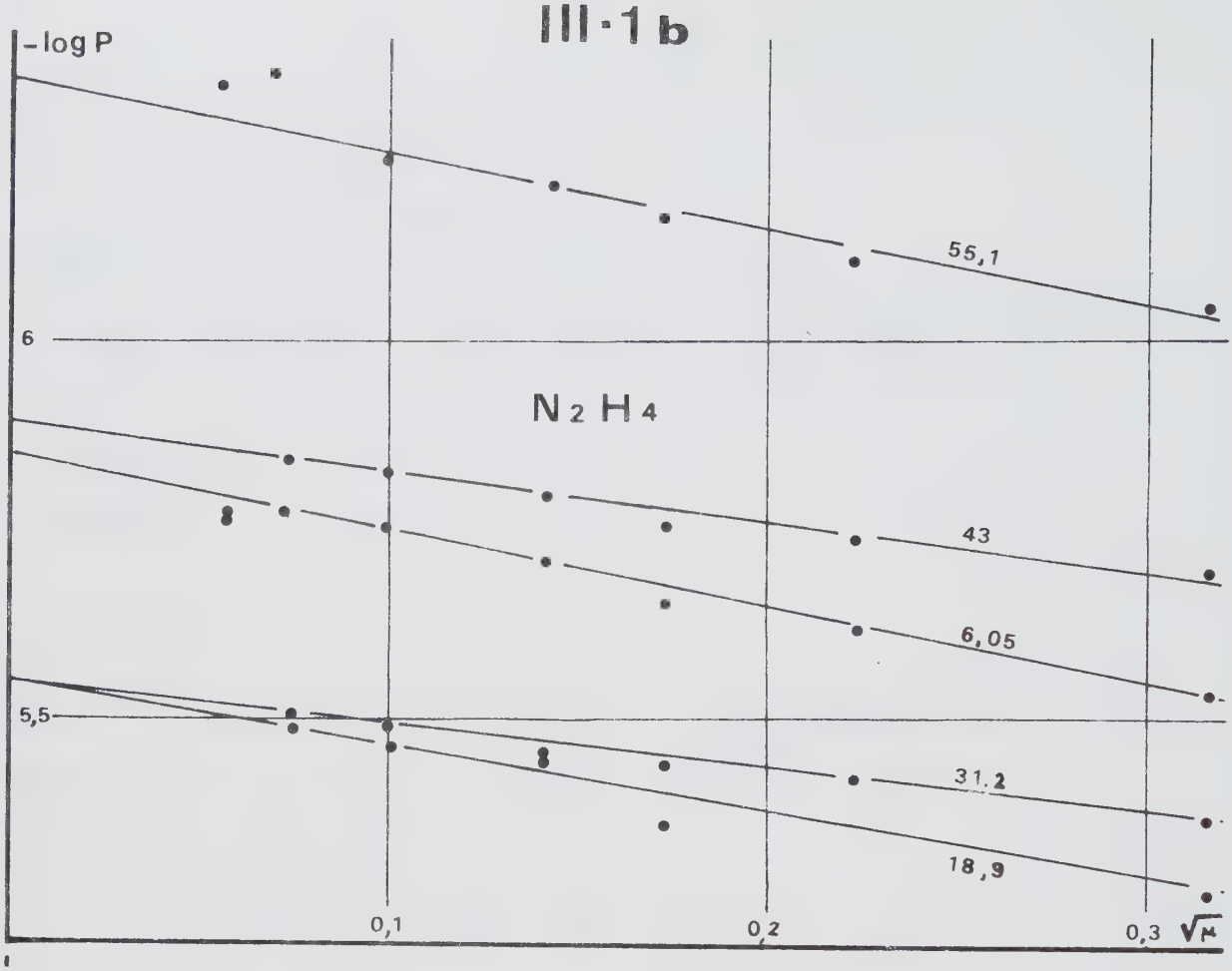
$$E_C = {}^S\pi(S^+)_a - {}^S\pi(S^+)_b + E_{J''} - E_{J'}$$

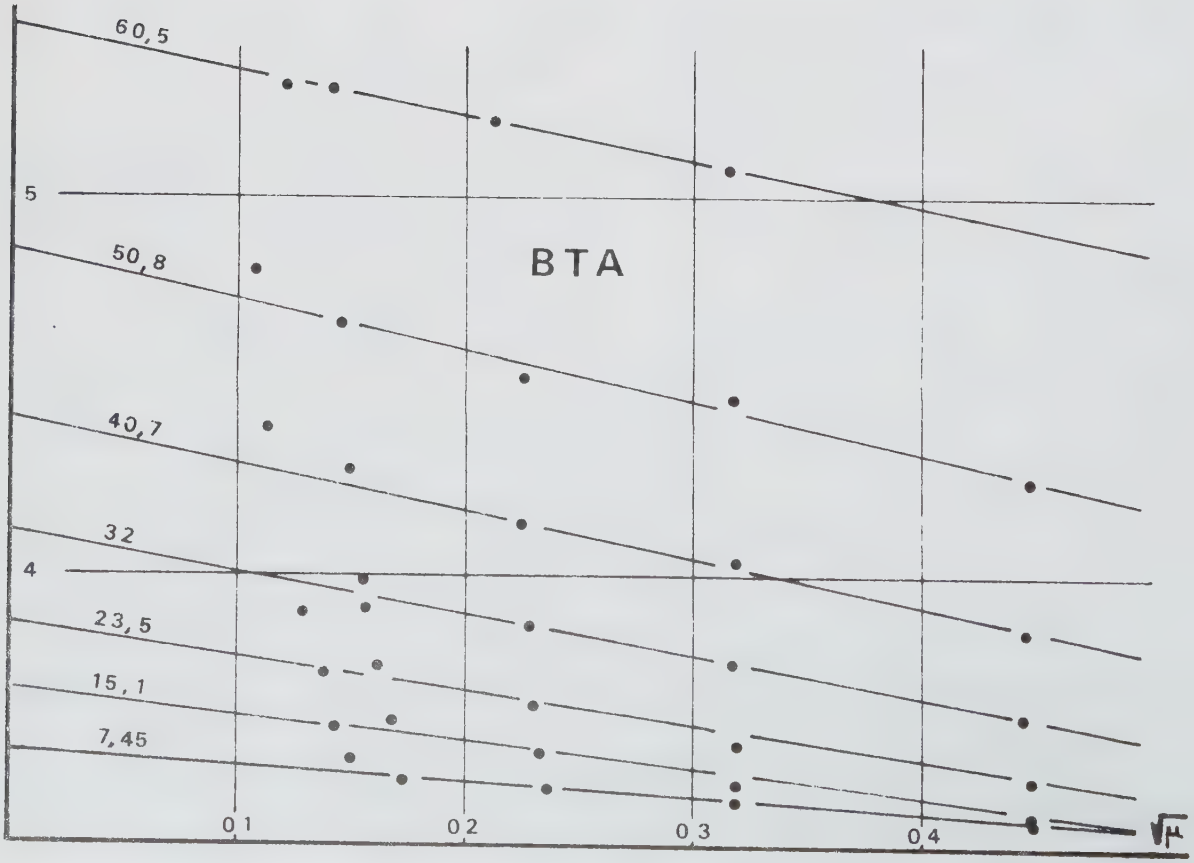
Dans ces expressions, ${}^W\pi^0_{cal}$ représente le potentiel de l'électrode de référence au calomel saturé dans l'eau par rapport à l'électrode normale à hydrogène dans l'eau ; pour des concentrations égales a = b = c la f.e.m. de la pile (C) prend une forme simplifiée en tenant compte des relations établies en III-

III -1a


-log P
Py
78,4
68,2
58,5
48,5
38,8
28,8
19,2
9,6
12
11
10
9
0 1
0 2
√c
-log P
En
73,8
63,3
54
44,6
35,9
26,7
18
2,07
8
7
6
5
4
0,1
0,2
√μ
0,3

III·1 b


-log P
55,1
6
N2 H4
43
6,05
5,5
31,2
18,9
0,1
0,2
0,3
√μ


60,5
5
BTA
50,8
40,7
32
4
23,5
15,1
7,45
0,1
0,2
0,3
0,4
√μ

$$(6)\quad E_C = 2{,}3\,\frac{RT}{F}\left[pK_s + \log \gamma_+\gamma_- + 2\log c + 2\log \frac{1}{2}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{4K_s}{c^2\,\gamma_+\gamma_-}}\right)\right] + E_{J\,\cdots} - E_{J\,\cdot}$$

$$(7)\quad E_C = 2{,}3\,\frac{RT}{F}\log\frac{(S^+)_b}{(S^+)_a} + E_{J\,\cdots} - E_{J\,\cdot} = 2{,}3\,\frac{RT}{F}\log\left[\frac{\sqrt{1 + \frac{4K_s}{c^2\,\gamma_+\gamma_-}} - 1}{\sqrt{1 + \frac{4K_s}{c^2\,\gamma_+\gamma_-}} + 1}\right] + E_{J\,\cdots} - E_{J\,\cdot}$$

négligeant la différence $E_{J\,\cdots} - E_{J\,\cdot}$ - et la discussion ultérieure justifie à nos yeux une telle approximation - l'équation (7) permet l'évaluation du radicande, qui reporté en (6) conduit à l'expression :

$$-\log P = pK_s + \log \gamma_+\,\gamma_- = f(c)$$

Nous avons alors admis que les solvants mixtes étudiés obeïssaient à une loi du type Debye - Hückel et nous avons représenté $pK_s + \log \gamma_+\,\gamma_-$ en fonction de $\sqrt{\mu}$; les graphes correspondants, linéaires, justifient l'application de la loi limite de Debye

$$-\log \gamma_+\,\gamma_- = (B_+ + B_-)\sqrt{\mu}$$

avec $\mu = \frac{1}{2}\left(|S^+| + |S^-| + c\right) = \frac{1}{2}\,c\left(1 + \sqrt{1 + \frac{4K_s}{c^2\,\gamma_+\,\gamma_-}}\right)$

et les droites obtenues, de pente $2B\pm$ (fig. III - 1), permettent une extrapolation à force ionique nulle, qui demeure néanmoins formelle puisqu'il est impossible de réaliser des solutions de force ionique inférieure à celle du solvant mixte pur.

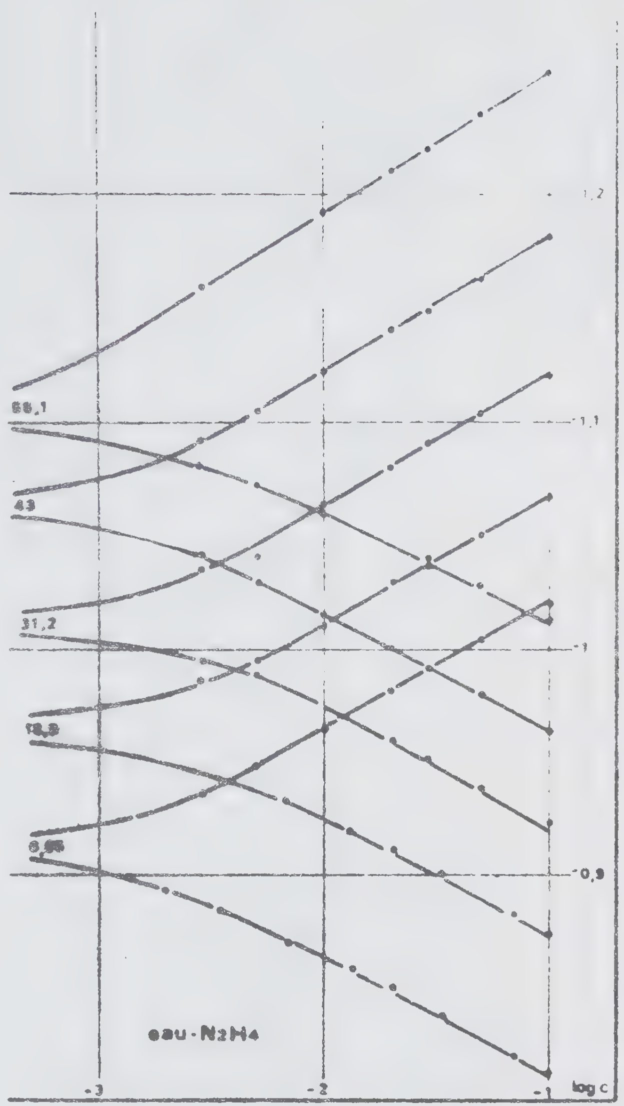
Par ailleurs, les fonctions $E_A = f(\log a)$ et $E_B = f(\log b)$ qui rendent compte du fonctionnement de l'électrode d'hydrogène dans un solvant donné, varient linéairement avec une pente de $2{,}3\,\frac{RT}{F}$, bien que vers les concentrations extrêmes leur comportement puisse être altéré ([2]). En milieu concentré en soluté, les coefficients d'activité prennent des valeurs trop importantes

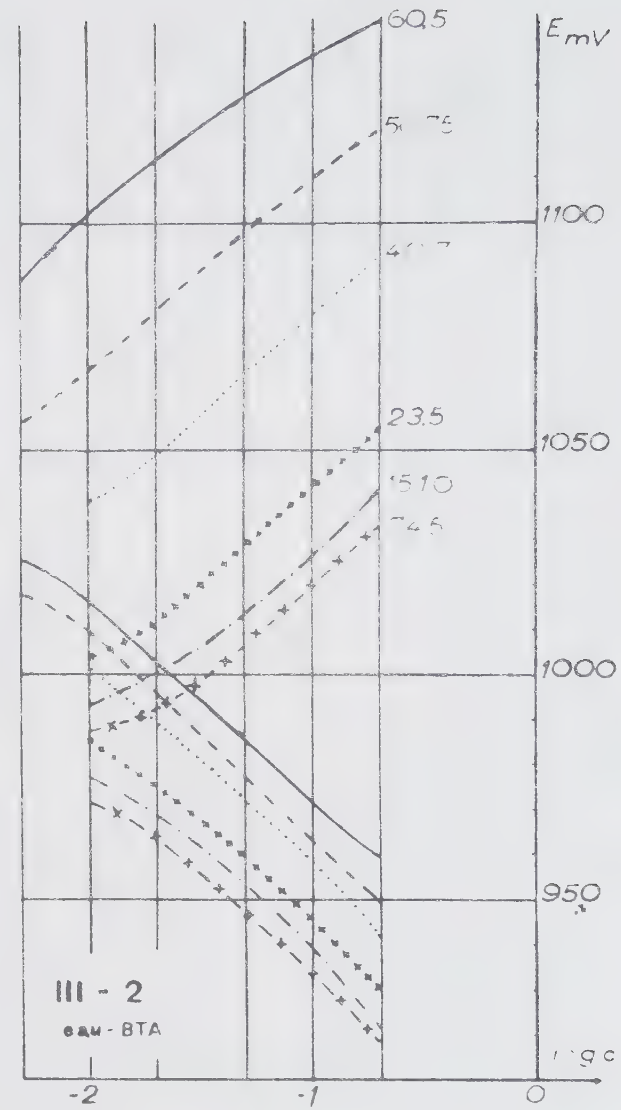
pour n'être que de simples termes correctifs ; en milieu dilué, les ions provenant du solvant ne sont plus en quantités faibles, et l'on ne peut négliger aucun terme de l'expression $^{S}\pi(S^{+})$ (fig. III - 2).

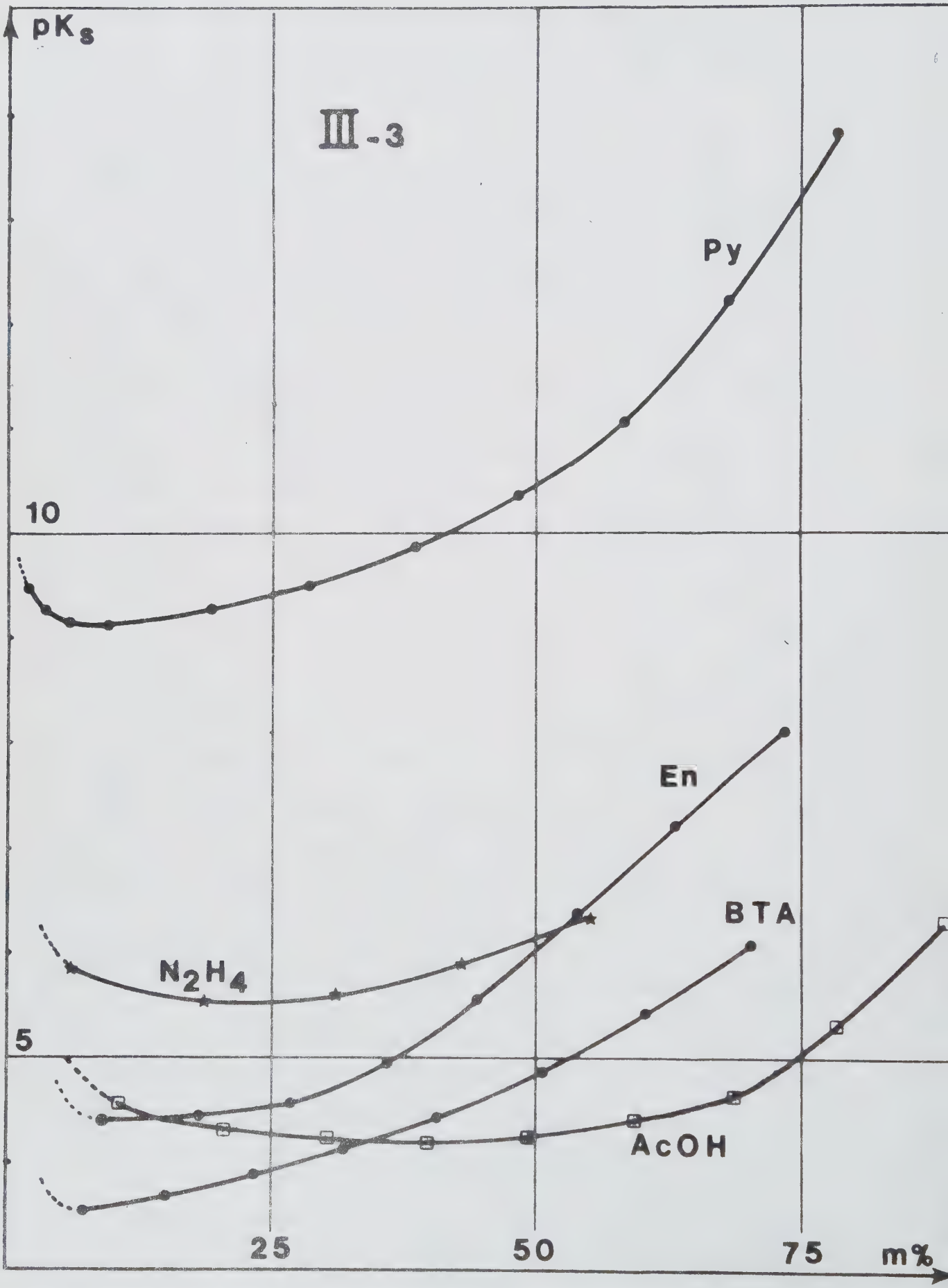
4 - Comparaison des résultats

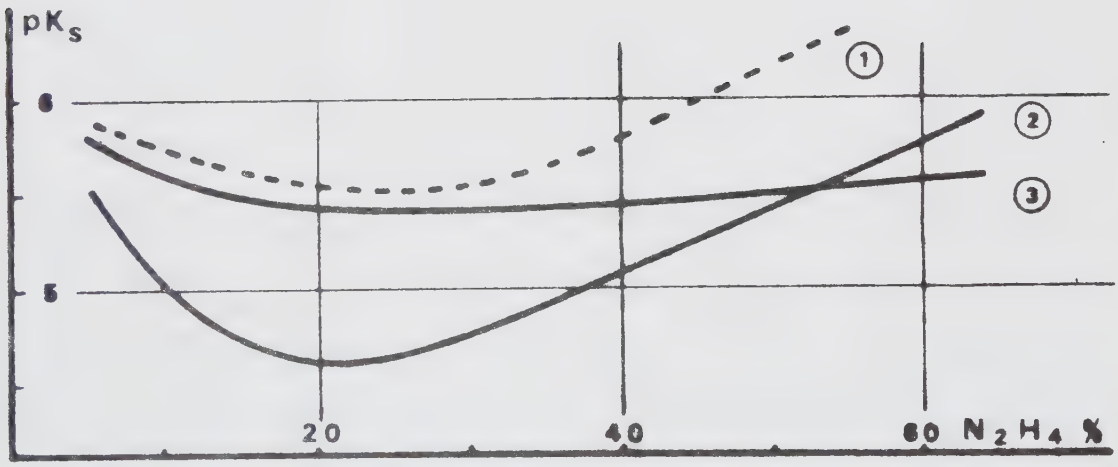
La figure III - 3, qui reporte les valeurs des produits ioniques en fonction de la teneur en masse de solvant organique, montre que tous les résultats sont compris entre 3,5 et 8 environ à l'exception des solutions pyridiniques pour lesquelles pK_s reste supérieur à 9. L'étude des solutions aqueuses d'amines n'a pu être effectuée sur la gamme complète de concentrations 0 - 100% car le fonctionnement des piles (B) devenait défectueux vers les milieux riches en solvant organique du fait de la démixtion des solutions de soude et surtout de la difficulté de réponse de l'électrode indicatrice. Dans le cas de la pyridine, nous avons cependant pu reporter de 68 à 78,4% le domaine d'utilisation des piles (B) en remplaçant NaOH par l'hydroxyde de tétraéthylammonium mais nous n'avons pu relier expérimentalement nos valeurs à l'estimation du produit d'autoprotolyse de la pyridine pure (25 unités pH environ) que Van der Heijde et Dahmen ([4]) avaient proposée à partir de titrages potentiométriques. Nos résultats sur l'acide acétique sont en bon accord avec ceux de Kilpi ([5]) mais l'extrapolation au solvant anhydre ([6]) se heurte aux mêmes difficultés que pour la pyridine. Dans ces solvants organiques anhydres, de basse constante diélectrique, la présence de paires d'ions en quantités importantes accroit l'écart entre produit ionique et domaine d'acidobasicité utilisable. Cette dernière grandeur, que nous atteignons expérimentalement en solvant mixte, varie très fortement vers les milieux riches en solvant organique et rend hasardeuse toute extrapolation au milieu anhydre.

A la différence des solutions aqueuses de certains solvants protiques (alcools légers) ou aprotiques (dioxanne, DMSO), les courbes représentatives du produit d'autoprotolyse pK_s des différents mélanges étudiés présentent un minimum. Ce minimum, qui est situé avant 10% en masse de solvant organique


1,2
1,1
1
0,9
43
31,2
-3
-2
-1
log c
eau-N2H4


E mV
1100
1050
1000
950
60.5
23.5
-2
-1
0
III - 2
eau-BTA


pK$_s$
III-3
Py
10
En
BTA
N_2H_4
5
AcOH
25
50
75
m%



III - 4 PRODUIT IONIQUE DES MILIEUX EAU - N_2H_4

① ce travail ② Bauer [8], pK_s mesuré et ③ calculé

dans le cas de la butylamine, de l'éthylènediamine et de la pyridine, se trouve déplacé vers les milieux sensiblement plus riches dans le cas de l'hydrazine ou de l'acide acétique (fig. III - 3). Dans le cas de l'éthylènediamine, les valeurs de K_s passent par un maximum voisin de 10^{-4} avant de décroître pour devenir inférieures à 10^{-8} au-delà de 80% en amine. Ces variations sont analogues à celles qui ont déjà été observées pour d'autres mélanges H_2O - RNH_2 mais la décroissance de K_s est beaucoup plus rapide. Lorsque le produit ionique est élevé ($K_s \simeq 10^{-4}$), la quantité minimum d'ions présents dans le milieu est assez importante et exerce un effet tampon sur le niveau d'acidité du mélange pur (en l'absence de base ou d'acide fort) ; l'ionisation partielle d'un indicateur dissous en quantité très faible, suivie par spectrophotométrie, peut donc fournir une mesure de cette acidité. Par contre, lorsque K_s devient inférieur à 10^{-8} l'effet tampon n'existe plus et il n'est pas surprenant que les mesures effectuées pour déterminer une fonction d'acidité dans les milieux très riches en En aient conduit à des résultats peu reproductibles ou même divergents ([7]) puisque la concentration des indicateurs cesse alors d'être négligeable vis-à-vis de celle du réactif basique ; le résultat observé dépend alors de la concentration de l'indicateur coloré et n'est plus caractéristique du milieu étudié.

L'hydrazine est une base nettement plus faible que l'En et le produit ionique de ses mélanges avec l'eau reste toujours inférieur à $3,10^{-6}$ (valeur maximale atteinte pour 25% en masse de N_2H_4). Sa détermination est, de ce fait, beaucoup plus aisée car les différences de potentiel à mesurer sont plus grandes et les variations de force électromotrice sont des fonctions linéaires de log c pour des intervalles de concentration plus étendus (voir fig. III - 2). BAUER ([8]) a déjà fourni des valeurs de pK_s relatives à ce système, soit en les calculant, soit en les estimant expérimentalement. Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs calculées par cet auteur et compte tenu de la différence de température (20° au lieu de 25° C), l'écart entre les courbes est pratiquement négligeable jusqu'à 35% d'hydrazine (fig. III - 4).

La différence entre les valeurs expérimentales n'est qu'apparente, car nous avons extrapolé à force ionique nulle pour obtenir pK_s alors que les valeurs indiquées par BAUER correspondent au pK_s apparent à une force ionique assez élevée et concordent avec nos diagrammes d'extrapolation (l'écart croît avec la teneur en amine car les effets de la force ionique prennent de plus en plus d'importance quand la constante diélectrique diminue).

La représentation toute formelle de la fig. III - 3 (qui porte en ordonnée pK_s, les valeurs "o" étant disposées sur une même horizontale, quel que soit le solvant mixte) laisse supposer que nous avons attribué au proton solvaté un niveau énergétique constant. Il apparaît alors que la limitation du domaine d'acido-basicité est essentiellement due aux espèces S^-, et l'on peut remarquer que le plateau de la fonction pK_s pour les solutions acétiques est situé à un niveau voisin du $^E pK_a$ de cet acide . D'une manière analogue, fixer au même niveau (celui de l'eau : 14,17) l'état énergétique des particules S^-, mettrait en relief les variations correspondantes pour S^+. Dans le cas des amines, l'état énergétique de S^+ croîtrait brusquement pour se stabiliser sur un palier proche du $^E pK_a$ de l'amine, soit pour la pyridine 5,07 (pK_a 5,2) ; l'hydrazine 8,67 (pK_a 8,0) ; l'éthylènediamine 9,77 (pK_a 9,9) ; la butylamine 10,67 (pK_a 10,6). Un tel jeu sur les niveaux de références suppose que l'on sache a priori si un solvant est "acide" ou "basique" et les exemples choisis sont typiques à cet effet, mais il peut exister une ambiguité pour certains solvants (solutions hydroalcooliques par exemple, eau-DMSO,....). Si l'on représentait sans autres précautions la figure III - 3 en échelle pH, les solutions aqueuses de butylamine et d'acide acétique apparaîtraient vers les mêmes niveaux d'acidité, ce qui est en contradiction manifeste avec les propriétés connues. Cette facilité dangereuse de passage d'une échelle pK à une échelle pH met en évidence le problème du repérage des niveaux d'acidité, problème sur lequel nous reviendrons au prochain chapitre.

Si la solvatation des ions RH_2^+ et OH^- ne fait intervenir que des molécules d'eau et si elle varie peu avec la composition du mélange solvant, les modifications du produit ionique peuvent être prévues à partir des activités des deux solvants et de la constante relative à l'équilibre :

$$RH + (n + 1)H_2O \rightleftarrows RH_2^+, pH_2O + OH^-,(n - p + 1)H_2O$$

qui prend la forme plus symbolique

$$RH + (n + 1)H_2O \rightleftarrows RH_2^+{}_{solv.} + OH^-{}_{solv.}$$

la constante K correspondante est généralement connue et rend compte de l'acidité de RH dans l'eau

$$(RH_2^+) (OH^-) = K.(RH) (H_2O)^{n + 1}$$

Il vient alors

$$pK_s = pK - \log(RH) (H_2O)^{n + 1}$$

les activités de chaque cosolvant varient de manière continue, monotone et en sens contraire lorsque l'on passe d'un solvant pur à un autre. Il en résulte que le produit $(RH) (H_2O)^{n + 1}$ présente un maximum et la fonction pK_s un minimum.

L'évaluation de l'activité de RH et de celle de l'eau dans les mélanges est difficile du fait du manque de données expérimentales sur les tensions de vapeur partielle, les seules mesures effectuées à notre connaissance concernant les solutions très diluées de pyridine ([9]). Par contre, divers auteurs ([10]) ont réalisé des mesures de pression totale à différentes températures et ont évalué les activités des 2 cosolvants en se basant sur un modèle de solutions idéales, ce qui implique des réserves évidentes sur les résultats. A la suite de nombreux auteurs, nous nous sommes placés dans l'approximation activité - concentration, bien qu'également imparfaite; ceci nous a permis de tracer le graphe de la fonction

$$pK_s + \log|RH| = f(\log. \frac{18}{1000}|H_2O|)$$

les courbes représentatives obtenues pour différents mélanges eau-amine étudiés (fig. III - 5) présentent d'importantes parties linéaires, de pentes négatives

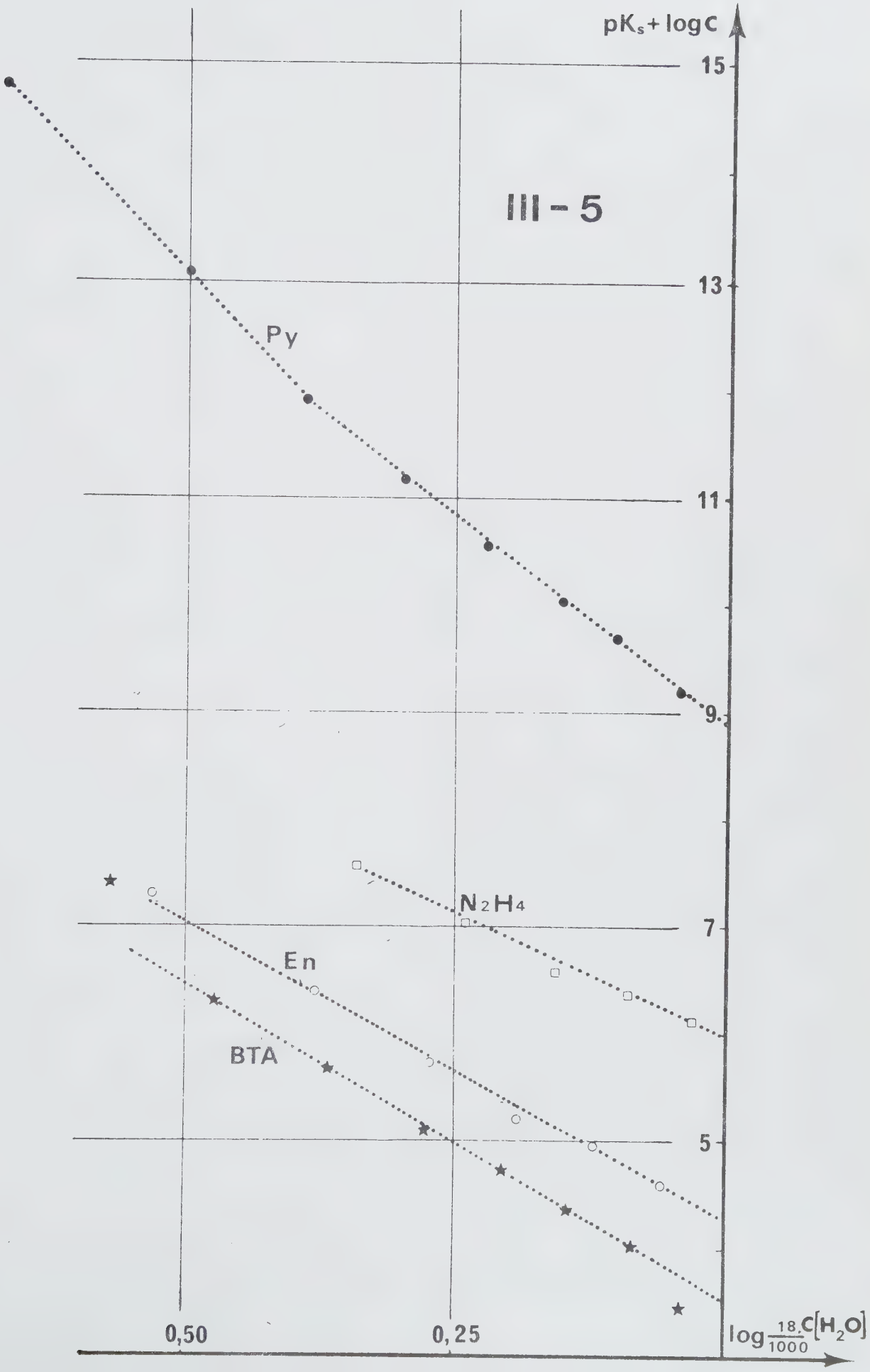
et inférieures à - 1 qui n'indiquent qu'un bilan global de la solvatation (6 et 7,7 environ pour les mélanges eau-BTA et eau-pyridine). Par ailleurs, les ordonnées à l'origine, qui sont en relation théorique directe $\left(pK = pK_s(H_2O) - {}^{E}pK_a(RH_2^+/RH)\right)$ avec l'acidité des ions aminium dans l'eau, conduisent par extrapolation à partir de solutions concentrées, à des valeurs de ${}^{E}pK_a(RH_2^+/RH)$ proches de celles qui ont été déterminées en solutions aqueuses diluées. Les ${}^{E}pK_a$ des ions butylaminium et pyridinium seraient ainsi de 10,7 et 5,26 alors que les tables reportent des valeurs correspondantes de 10,6 et 5,2 (

Ces diverses corrélations ne permettent en aucune manière d'avaliser l'hypothèse de base de ce calcul : l'approximation activité-concentration. Tout au plus montrent-elles que ces deux grandeurs varient de la même façon (*). Elles rendent compte de l'existence d'un minimum de produit ionique et l'extrapolation à l'eau pure de la fonction $pK_s + \log|RH|$ établit le rôle prédominant de l'eau dans l'équilibre de solvatation pour les mélanges à très faible teneur en solvant organique, confirmant ainsi les résultats précédemment acquis ([1]) sur d'autres mélanges hydroorganiques.

5 - Potentiels de jonction

Les piles (A), (B) et (C), dont la description détaillée et les valeurs de f.e.m. figurent en annexe à ce chapitre, mettent en jeu les jonctions liquides J, J', J", qui introduisent les potentiels E_J correspondants. Bien que nous manquions d'informations précises sur ces potentiels, un certain nombre d'études récentes relatives aux milieux hydroalcooliques principalement ([12]) montrent que $E_{J'}$ et $E_{J''}$ font intervenir à la fois la nature et la concentration des solutés de part et d'autre de la jonction. Douhéret ([12]) a même calculé les valeurs de ces potentiels en se plaçant dans les hypothèses classiques de Planck et de Henderson et les résultats ne dépassent pas quelques millivolts.

* On peut remarquer une corrélation pratiquement linéaire entre le logarithme de l'activité de la pyridine à 30°C calculée par EWERT ([10]) et le logarithme de la concentration dans un domaine de composition correspondant à notre travail. Néanmoins la droite dérive vers les milieux très concentrés et il est difficile d'extrapoler pour la pyridine pure à la valeur obtenue à partir de la pression de vapeur.


III - 5
pKs + log c
15
13
11
9
7
5
Py
N2H4
En
BTA
0,50
0,25
log 18.C[H2O] / 1000

Dans le cas des mélanges eau-amine, ces potentiels dépendent essentiellement de la force ionique et Gaboriaud ([1]) a montré par un calcul différent que leur valeur restait inférieure à 10 mV pour les solutions aqueuses de diéthylamino-éthanol. Nous avons repris en annexe le calcul développé par Hallé ([13]) à propos des mélanges eau-DMSO en traitant les mélanges eau-pyridine et nous pouvons conclure comme cet auteur que les valeurs de f.e.m. des cellules galvaniques étudiées sont entachées d'une erreur systématique due à la différence $E_{J''} - E_{J'}$ mais que cette différence demeure faible et voisine de 5 mV.

Deux éléments de nature expérimentale corroborent ces résultats. Le remplacement d'un électrolyte fort - acide ou basique - par un autre à la même concentration conduit aux mêmes valeurs de f.e.m. En milieu "basique", les valeurs de E_B sont identiques à 48,5% en pyridine, que l'on utilise la soude ou l'hydroxyde de tétraéthylammonium ; d'autres séries de mesures confirment ces résultats pour des teneurs en amine inférieures. Il en est de même en milieu "acide" où le remplacement de HCl par HNO_3 ou $HClO_4$ ne provoque pas de variation significative de E_A pour $x \leq 48,5\%$ en pyridine tandis que pour des mélanges plus riches, les variations de E_A avec la nature de l'acide atteignent une vingtaine de millivolts (voir tableau en annexe) et peuvent être attribuées à la dissociation seulement partielle de paires d'ions solvatées $Py\,H^+\,^-X$, phénomène parfaitement légitime en milieu de basse constante diélectrique. D'autre part, l'étude exposée au chapitre V sur les solutions tamponnées en milieu hydro-pyridinique prouve le fonctionnement convenable de la jonction KCl et établit l'égalité des potentiels $E_{J'}$ et $E_{J''}$.

La jonction liquide J, résultant de la mise au contact de deux solutions saturées d'électrolyte, est parfaitement reproductible pour un solvant S donné et le potentiel correspondant E_J est constant. Il s'ensuit que l'ensemble

KCl sat. S	KCl sat. aqueux	Hg_2Cl_2, Hg

constitue une électrode de référence interne, propre à un mélange S.

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE III

1 - R. GABORIAUD - Ann. Chim., 1967, 2, 201.

2 - R. GABORIAUD et J.L. BRISSET - J. Chim. phys., 1970, 67, 1715 et 1726.

3 - R. GABORIAUD - J. Chim. phys., 1968, 65, 1155.

R. GABORIAUD - R. SCHAAL et O. FILLAUX - J. Chim. phys., 1969, 66, 730.

J.C. HALLE - R. GABORIAUD et R. SCHAAL - Bull. Soc. chim. France, 1969, p. 1851

4 - H. VAN DER HEIJDE et EAMF. DAHMEN - Anal. chim. Acta, 1957, 16, 378.

5 - S. KILPI et A. MERETOJA - Z. phys. Chem. 1936, A 177, 442.

6 - S. BRUCKENSTEIN et I.M. KOLTHOFF - J. amer. chem. Soc. 1956, 78, 2974.

I.M. KOLTHOFF et A. WILLMAN - J. amer. chem. Soc., 1934, 56, 1007.

G. DURAND - Thèse - Paris 1970, CNRS AO 5108.

7 - C. VERMESSE-JACQUINOT - J. Chim. phys., 1965, 62, 235.

8 - D. BAUER - Bull. Soc. chim., 1968, 513.

9 - J. BJERRUM - Acta chem. scand., 1964, 18, 843.

10 - H. EWERT - Bull Soc. chim. belges, 1936, 493.
voir références 9-10 en annexe II

11 - G. CHARLOT et B. TREMILLON - Les réactions chimiques dans les solvants et sels fondus - Gauthier Villars Ed. Paris 1963.

12 - G. DOUHERET - Bull. Soc. chim. 1967, 1412 - 1968, 513 - 1968, 3122
J.Chim. phys. 1972, 69, 794.

13 - J.C. HALLE - Thèse, Paris 1971, CNRS AO 5780.

2ème PARTIE.

IV - NIVEAUX D'ALCALINITE

Le potentiel chimique standard du proton dans l'eau est fixé par convention et l'étude des solutions d'électrolytes forts permet de proche en proche d'attribuer à chaque ion un certain niveau énergétique. Le passage de l'eau à un solvant S implique l'établissement d'une correspondance mettant en jeu des hypothèses extrathermodynamiques qui se traduisent d'une manière équivalente ([1]), en termes de potentiels de jonction ou de coefficients de transfert :

- le potentiel chimique standard d'un ion particulier est supposé être le même dans l'eau et dans le solvant S. Il s'ensuit que le coefficient de transfert de l'espèce considérée entre l'eau et S, est nul : ${}^{S}\Gamma_{(i)} = 0$. C'est le cas des gros cations Rb^+, Cs^+ qui sont à la base de l'hypothèse de Pleskov.
- si les potentiels chimiques standards d'un anion et d'un cation particuliers varient de la même quantité entre l'eau et le solvant S, il est possible de poser l'égalité des coefficients de transfert correspondants. Cette hypothèse a été retenue par Popovych ([2]) qui utilise comme ions de référence le tétraphénylborure et le tétraphénylarsonium.
- il est également possible de supposer l'égalité des coefficients de transfert d'un ion et de la molécule non chargée correspondante, ainsi que l'a proposé Strehlow ([3]) pour quelques métallocènes.

Dans tous les cas, il devient possible, l'hypothèse posée, de déduire de proche en proche le niveau énergétique dans S de chaque ion et en particulier celui du proton, et les résultats obtenus dépendent de l'hypothèse utilisée. Dans des articles récents Kolthoff ([4]) et Parker ([5]) ont effectué des examens critiques des hypothèses extrathermodynamiques les plus "populaires" et ce dernier auteur a même préconisé l'emploi universel d'une autre hypothèse qui est basée sur l'évaluation des potentiels de jonction de la chaîne galvanique :

$$Ag, AgClO_4\ (S_1) \;\Big|\; \begin{matrix}\text{Picrate d'ammonium} \\ (S_1)\ \text{ou}\ (S_2)\end{matrix} \;\Big|\; (S_2)\ AgClO_4, Ag$$

et qui semble conduire aux mêmes résultats que l'hypothèse de Popovych.

I - Niveaux d'alcalinité - fonction fH

Partant d'une hypothèse de même nature que celle de Popovych, Gaboriaud ([1]) a montré qu'il était équivalent de poser l'égalité des coefficients de transfert $\Gamma_{K^+} = \Gamma_{Cl^-}$ entre l'eau et un solvant mixte S. Il a proposé une estimation directe du potentiel chimique du proton solvaté au moyen de la pile (A)

(A)	Pt, H_2 1 atm.	solution dans le mélange S	KCl saturé mélange S	KCl saturé aqueux	Hg_2Cl_2, Hg

Les résultats obtenus peuvent être présentés sans calcul de la manière suivante : le potentiel de l'électrode d'hydrogène ne dépend pas seulement du potentiel chimique du proton solvaté ${}^{S}\mu(H^+)$ dans le solvant S mais aussi du potentiel interne E^S de cette phase et ne peut être correctement calculé qu'au moyen du potentiel électrochimique ${}^{S}\tilde{\mu}(H^+)$ défini par :

$$ {}^{S}\tilde{\mu}(H^+) = {}^{S}\mu(H^+) + FE^S. $$

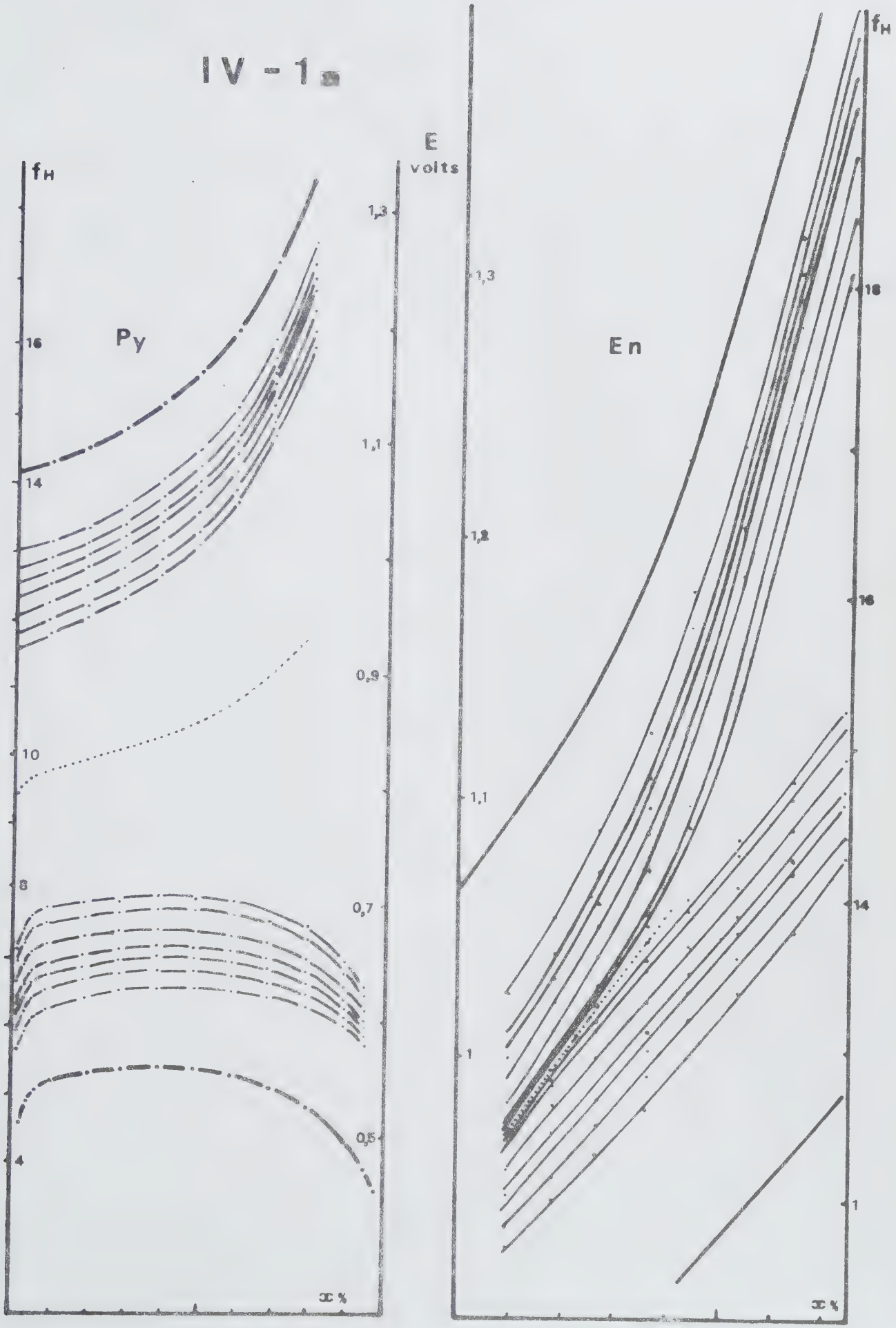
D'autre part, ce potentiel ne peut être rapporté à un potentiel de référence constant (par exemple, celui de l'électrode au calomel saturé en milieu aqueux) qu'à travers une jonction faisant intervenir deux liquides différents : l'eau et le mélange S. Dans ce cas particulier, seul les solvants ont tendance à diffuser et il n'y a donc pas de différence de potentiel due à la diffusion de l'électrolyte. Cependant, au moment de la mise au contact des solutions, quelques ions traversent l'interface par suite de la différence entre les potentiels internes E_1 et E_2 des deux phases et un potentiel de jonction apparaît. Sa valeur peut être calculée ([1]) et la différence de potentiel interne entre les deux solutions qui en résulte s'écrit :

$$ E^S - E^W = \frac{2,3\ RT}{2F} \log \frac{{}^{S}\Gamma_{(K^+)}}{{}^{S}\Gamma_{(Cl^-)}} $$

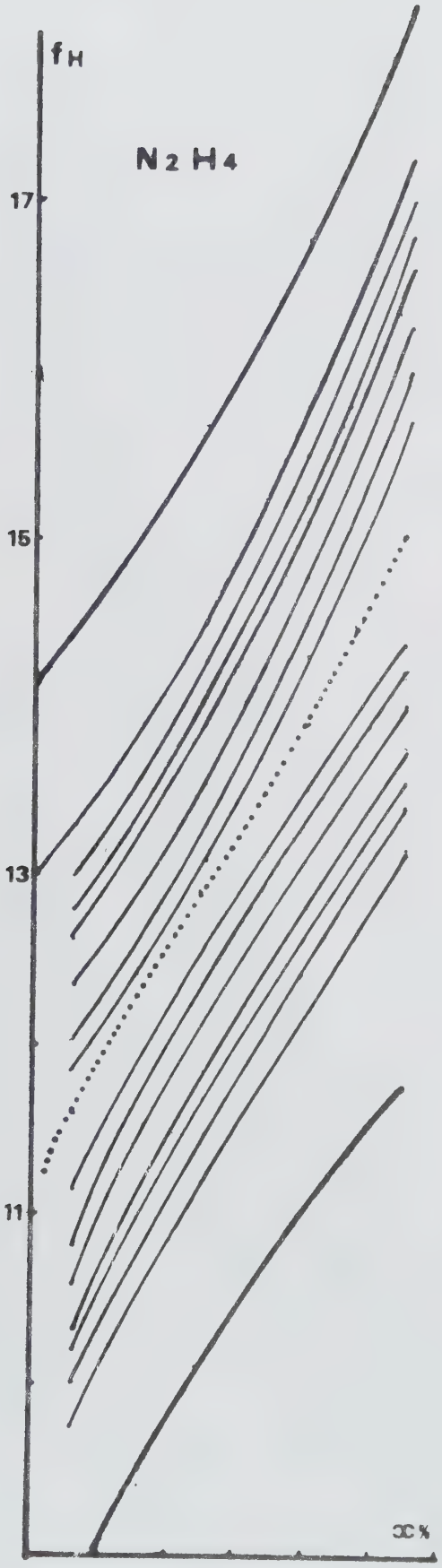
où ${}^{S}\Gamma_{(K^+)}$ et ${}^{S}\Gamma_{(Cl^-)}$ représentent les coefficients de transfert des ions K^+ et Cl^- entre l'eau et le solvant S :

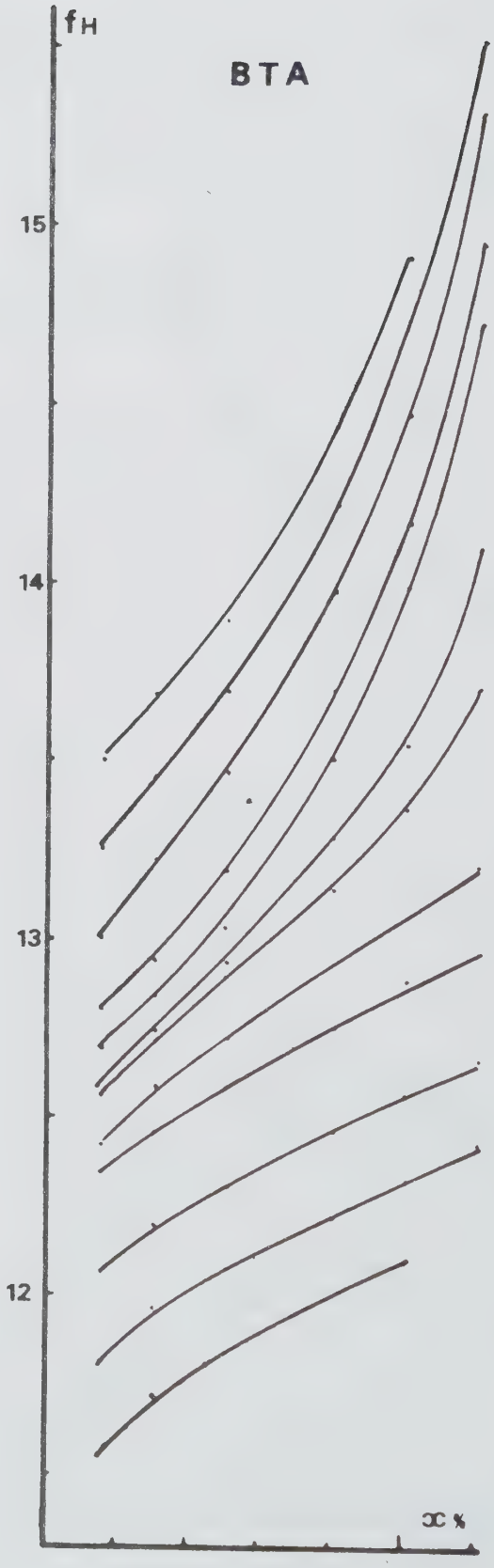
$$ RT \operatorname{Log} {}^{S}\Gamma_i = {}^{S}\mu^0(i) - {}^{E}\mu^0(i) $$

IV - 1



IV -1b





Bien que les travaux d'Elving ([6]) aient montré que la mobilité de K^+ variait considérablement entre l'eau pure et la pyridine pure et principalement dans les milieux les plus riches en amine, il nous a semblé raisonnable d'admettre que cette mobilité était relativement peu modifiée entre un solvant S_1 et un solvant mixte S_2 de composition voisine ; la proposition a d'ailleurs été reçue par cet auteur ([7]). Nous avons également admis que les mobilités de K^+ et Cl^- restaient proches dans les différents mélanges S et par voie de conséquence, que le potentiel interne E^S était faible ou nul en milieu hydroorganique, ce qui revient à poser

$$^S\Gamma(K^+) = {}^S\Gamma(Cl^-)$$

L'application de cette hypothèse extrathermodynamique au méthanol pur, conduit d'ailleurs aux mêmes résultats que celle de Popovych (ce qui était effectivement prévisible), et s'accorde avec les mesures de Debionne ([8]) qui se réfère à des polymères organiques.

Si cette hypothèse est effectivement réalisée, l'ensemble formé par les deux solutions de KCl saturées au contact en J est équipotentiel ; le terme dû au travail électrique se trouvant ainsi annulé, la force électromotrice de la pile (A) ne dépend que des potentiels chimiques des ions dans les milieux extrêmes. Il est ainsi possible, si l'on ne tient pas compte de la jonction J', de déterminer le potentiel chimique du proton solvaté $^S\mu(H^+)$ par rapport à une référence indépendante du solvant S et la fonction

$$f_H^a = \frac{F}{2,3\ RT} \cdot (E_A - E^0 \text{ calomel aqueux}) = \frac{1}{h}\ (E_A - E^0 \text{ cal. aqueux})$$

qui s'identifie au pH quand le solvant S est l'eau, rend compte des variations de $^S\mu(H^+)$ sous réserve des hypothèses de départ.

Les variations de la fonction f_H^a et de son homologue f_H^b pour les différents mélanges étudiés sont illustrées par la figure IV - 1 qui porte également les limitations "acides" et "basiques" du domaine utilisable, ainsi que le niveau atteint par les solutions "neutres",

$$f_H^S = \frac{1}{2}\left((f_H^a)_0 + (f_H^b)_0\right)$$

Les limites $(f_H^a)_0$ et $(f_H^b)_0$ proviennent respectivement de l'extrapolation à force ionique μ nulle des fonctions $f_H^a + \log c$ et $f_H^b - \log c = \Phi(\sqrt{\mu})$ et elles correspondent aux valeurs prises par la fonction f_H pour $(S^+) = 1$ et $(S^-) = 1$. On vérifie ainsi facilement que l'écart entre ces deux valeurs limites est égal au produit d'autoprotolyse à quelques centièmes près (tableau IV-1 à 4 en annexe)

$$(f_H^b)_0 - (f_H^a)_0 = pK_s$$

2 - Fonction g(H) - Courbes de limitation

La fonction f_H qui vient d'être définie constitue donc une mesure empirique du niveau d'alcalinité, puisqu'elle résulte de mesures directes de potentiel. Nous avons montré précédemment (chap. III - 1) que l'expression du potentiel de l'électrode à hydrogène dans S, ${}^s\pi$, traduisait l'application de la loi d'action de masse à l'équilibre :

$$RH_2^+{}_{solv.} + (m - p)H_2O \rightleftharpoons RH + H_3O^+{}_{solv.} \qquad (K_a)$$

par l'intermédiaire de ${}^s\pi^0(S^+/S)$ et nous désignerons par g(H) la fonction théorique représentative du niveau d'alcalinité du proton, soient :

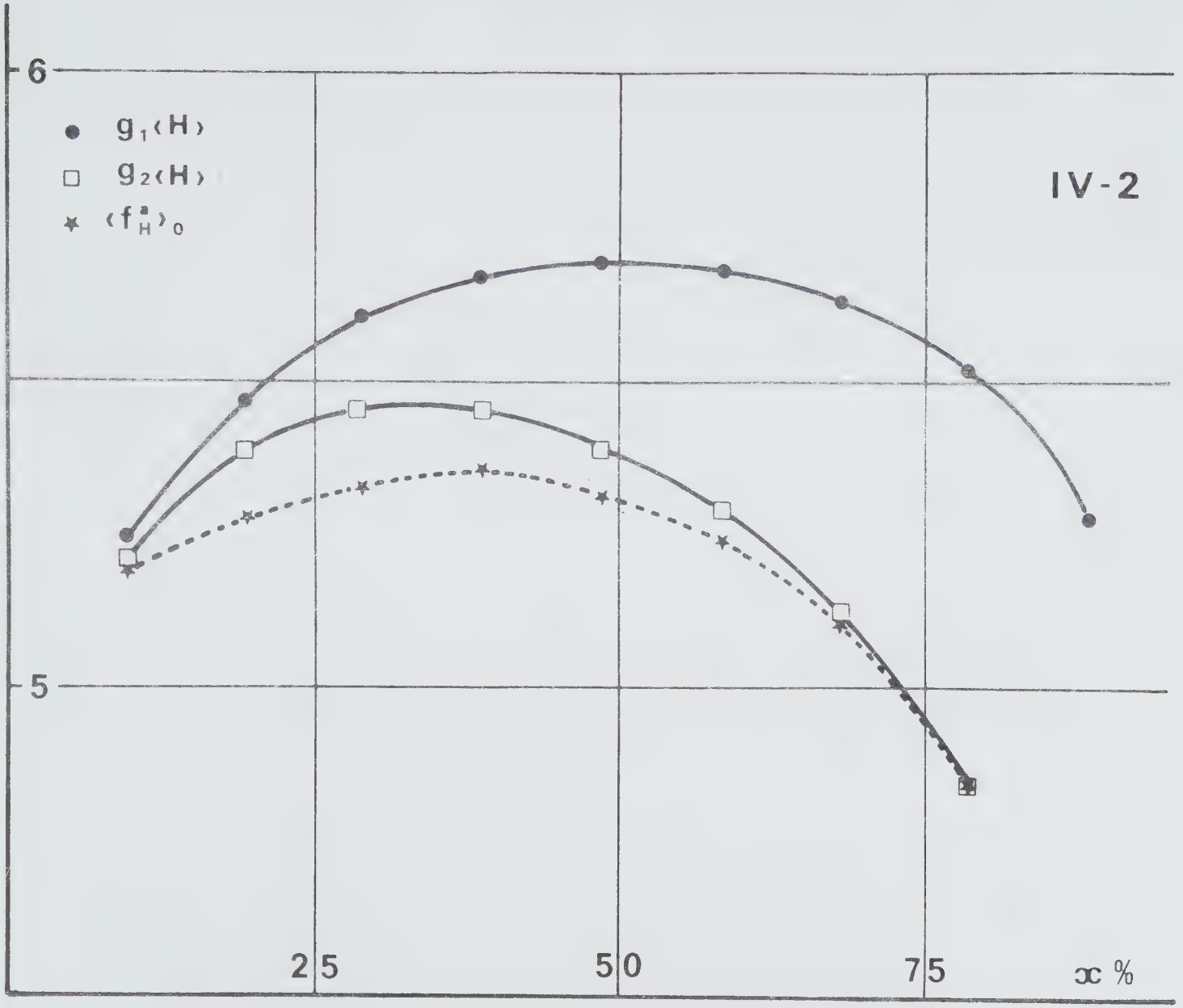
$${}^s\pi = {}^s\pi^0(S^+/S) + h.\log(S^+)$$

$${}^s\pi^0(S^+/S) = h.\log \frac{K_a}{K_a(H_2O)^m + (RH)(H_2O)^p}$$

$$g(H) = -\frac{1}{h} \cdot {}^s\pi^0$$

la relation théorique g(H) rend compte des variations d'acidité du proton solvaté par l'eau et par l'amine, si l'on aborde le problème en termes de potentiels d'électrode. Il convient alors de préciser les hypothèses de départ :

- la mesure du potentiel est effectuée par rapport à une électrode de référence, supposée indépendante du solvant, et ne faisant intervenir aucun potentiel de jonction (ou un potentiel nul).
- la réaction équilibrée de constante K_a rappelée ci-dessus est seule mise en jeu, quelle que soit la composition du solvant, ce qui implique en particulier qu'il ne se forme pas de solvate mixte.


6
5
$g_1\langle H\rangle$
$g_2\langle H\rangle$
$\langle f_H^a\rangle_0$
IV-2
25
50
75
x %

- l'application de la loi d'action de masse à cet équilibre est légitime et elle peut être traitée en assimilant activité et concentration.

Sous réserve de ces hypothèses, on peut observer que lorsque K_a est grand, le couple H_3O^+/H_2O est prépondérant devant RH_2^+/RH , et l'on retrouve pour le potentiel ${}^s\pi^0$ l'expression

$$ {}^s\pi^0(S^+/S) = {}^s\pi^0(H_3O^+/H_2O) = - mh \log(H_2O) $$

qui s'applique à certains mélanges d'eau et d'alcool, quand la teneur en solvant organique n'est pas trop élevée. Par contre, lorsque K_a est très faible - et c'est le cas, en particulier des solutions aqueuses d'amine - le couple RH_2^+/RH intervient pratiquement seul dès que le milieu contient plus de quelques pourcent de solvant organique, et l'on retrouve la relation :

$$ {}^s\pi^0(RH_2^+/RH) = h \log K_a - h \log(RH)(H_2O)^p $$

et le corollaire :

$$ g(H) = pK_a + \log(RH)\,(H_2O)^p $$

Cette expression est très semblable à celle qui a été établie au chapitre III § 4 à propos du produit d'autoprotolyse

$$ pK_s = pK - \log(RH)(H_2O)^{n+1} $$

et les remarques énoncées à cette occasion demeurent valables pour discuter la forme de g(H). Il est ainsi prévisible que g(H) passe par un maximum puisque les grandeurs (RH) et (H_2O) varient en sens opposé, et que g(H) s'extrapole à l'eau pure à la valeur pK_a du couple amine/aminium.

Ces propriétés sont vérifiées sur les courbes (fig. IV - 2) relatives aux mélanges eau-pyridine; les graphes

$$ g_1(H) = pK_a + \log C(Py) + \log \frac{18}{1000} C(H_2O) \text{ et} $$

$$ g_2(H) = pK_a + \log C(Py) + 2 \log \frac{18}{1000} C(H_2O) $$

pour lesquels p = 1 ou p = 2 ne représentent qu'un bilan global de solvatation,

sans autre signification physique précise, s'extrapolent pour $\log \frac{18}{1000} C(H_2O) = 0$ aux environs de 5,1 - valeur proche du ${}^{E}pK_a$ du couple PyH^+/Py. Par ailleurs, les courbes g_1 et g_2 ne s'écartent guère de plus d'une demi-unité pK de la courbe "expérimentale" $(f_H^a)_0$ et les positions des maximums de g(x = 35 et x = 50 environ) encadrent celui de $(f_H^a)_0$ situé vers x = 40, ce qui constitue une vérification satisfaisante de la méthode employée, compte tenu des hypothèses émises au départ, et conduit à assimiler les fonctions $(f_H^a)_0$ et g.

Hormis le cas des solutions pyridiniques qui vient d'être examiné, et celui des mélanges eau-diéthylaminoéthanol, pour lequel il est facilement atteint aux environs de x = 30%, le maximum de $(f_H^a)_0$ n'apparaît pas sur les graphes relatifs aux autres mélanges d'eau et d'amine car nous n'avons pas effectué de mesures dans les milieux riches en amine (la diminution rapide de la constante diélectrique entraîne la formation de paires d'ions et les potentiels d'électrodes ne peuvent plus être interprétés simplement). La forme des courbes dépend essentiellement du degré de solvatation de l'ion aminium indiqué par le paramètre p et il est ainsi possible d'établir une corrélation entre ces courbes et les variations du produit d'autoprotolyse K_s lié à l'équilibre

$$RH + (n + p)H_2O \rightleftarrows RH_2^+{}_{solv.} + OH^-{}_{solv.}$$

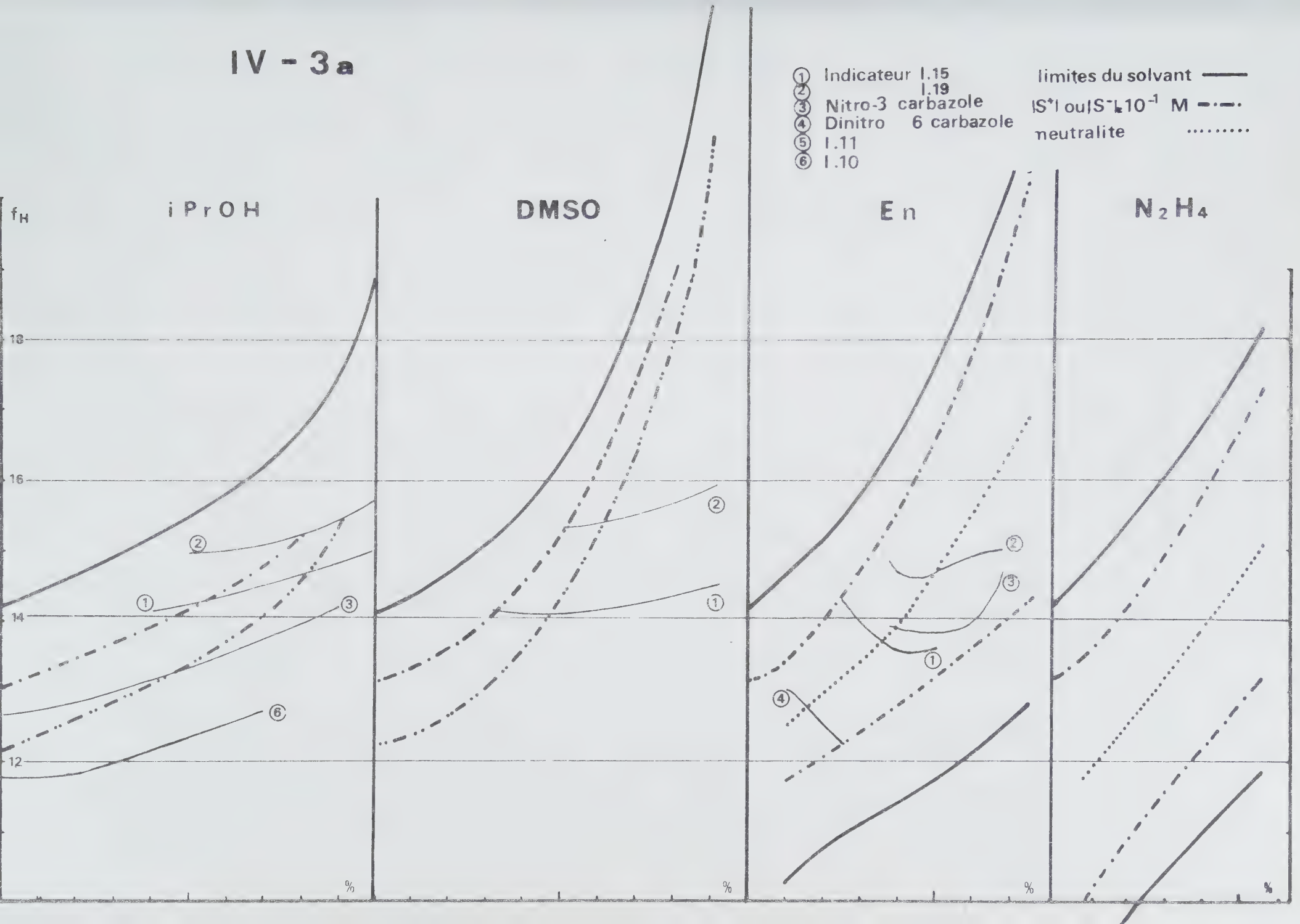
étudié au chapitre précédent.

Les courbes de limitation supérieure qui correspondent à $(S^-) = 1$ dépendent peu du mélange étudié par suite de la prépondérance du couple H_2O/OH^- et peuvent donc être représentées par :

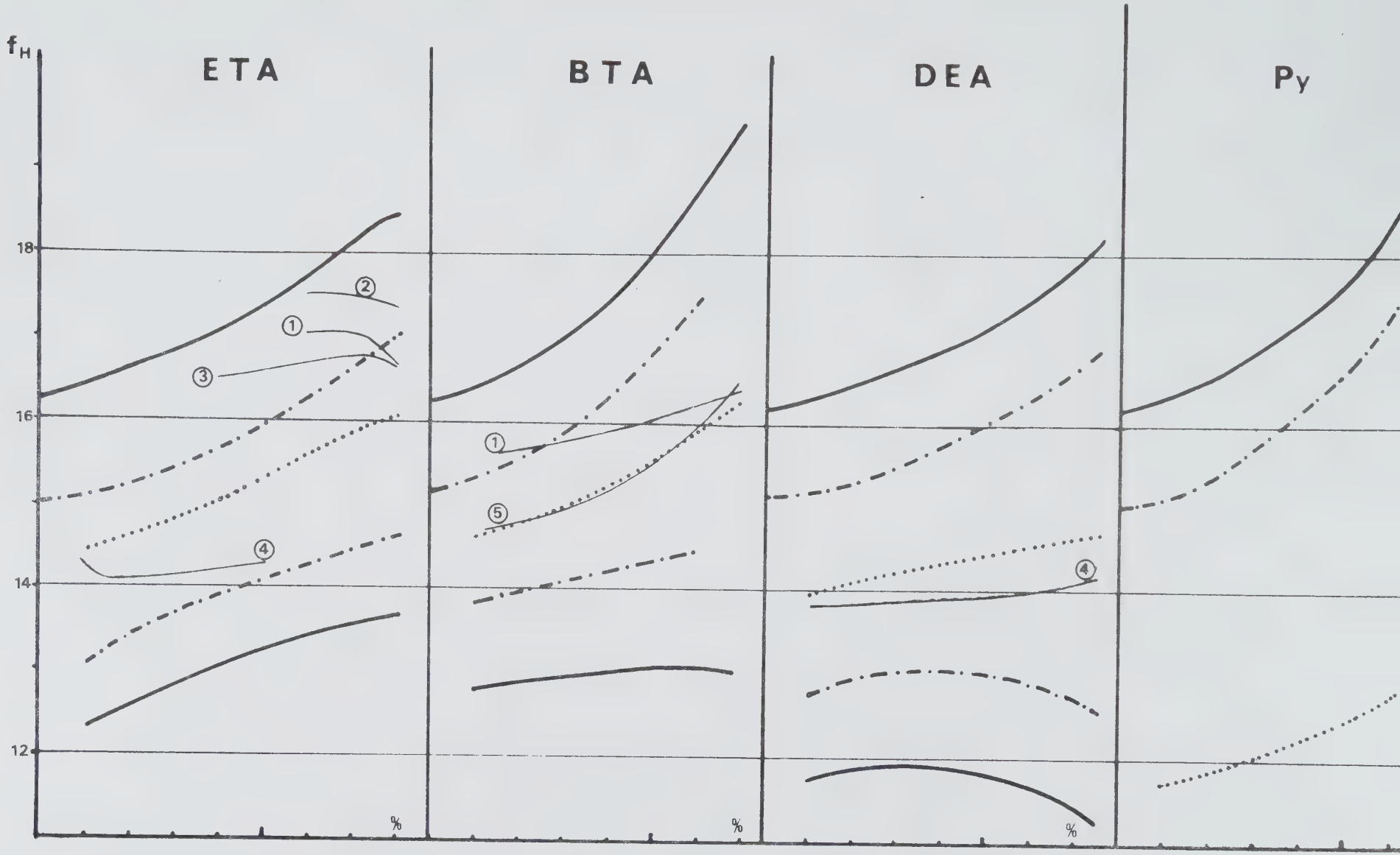
$$f_H\big((S^-) = 1\big) = {}^{E}pK_s - n \log(H_2O)$$

la quantité ${}^{E}pK_s$ désignant le produit ionique de l'eau pure. On peut toutefois remarquer sur la figure IV - 3 que les courbes de limitation supérieures $(f_H^b)_0$ n'évoluant pas dans les mêmes gammes de valeurs, mais qu'il existe une grande analogie entre éthanolamine et diéthylaminoéthanol ($(f_H^b)_0$ compris entre 14 et 16 pour $0 < x \leq 75\%$ en amine) ou entre éthylènediamine et hydrazine ($14 < (f_H^b)_0 < 18$ pour $0 < x < 50\%$).

IV - 3a


① Indicateur I.15
② I.19
③ Nitro-3 carbazole
④ Dinitro 6 carbazole
⑤ I.11
⑥ I.10
limites du solvant
|S⁺| ou |S⁻| 10⁻¹ M
neutralite
fH
iPrOH
DMSO
En
N2H4
18
16
14
12
%

IV - 3 b



Des conclusions analogues pourraient être tirées de l'examen des courbes de "neutralité" f_H^S où le comportement de la butylamine apparaîtrait comme intermédiaire entre les aminoalcools et les diamines étudiés ; celui de la pyridine évolue dans un domaine sensiblement plus acide (2 unités f_H environ) que le diéthylaminoéthanol.

Par ailleurs, il semble intéressant de signaler que jusqu'à 20% en pyridine (soit environ 2,5 moles.l^{-1}) les valeurs de la fonction f_H^S, calculées à partir des limites acides et basiques $(f_H^a)_0$ et $(f_H^b)_0$, s'écartent de moins de 0,5% des valeurs de pH calculées d'après l'expression classique :

$$pH = \frac{1}{2}\left(pK_s(H_2O) + {}^{E}pK_a(PyH^+/Py) + \log C(Py)\right)$$

avec ${}^{E}pK_a(PyH^+/Py) = 5,2$. Cette concordance, qui est également vérifiée pour d'autres mélanges d'eau et d'amines et qui se poursuit parfois jusqu'à des teneurs élevées (x voisin de 50%) montre que le domaine d'application de lois spécifiques aux solutions aqueuses diluées peut être étendu à ces solvants mixtes ; elle constitue en outre un argument favorable aux hypothèses qui sont à la base du calcul et de l'emploi de la fonction f_H.

3 - Comparaison des niveaux d'alcalinité des diverses solutions aqueuses d'amine

La comparaison directe, au moyen de la fonction f_H de deux solvants mixtes purs ne peut pas être effectuée de façon simple car deux paramètres varient simultanément : la composition du mélange et la concentration en ions H^+ liée au produit ionique K_s. Dans le cas des mélanges d'eau et d'amines, la comparaison des milieux "acides" fait apparaître une difficulté analogue puisque l'étude porte sur des couples RNH_3^+/RNH_2 différents. En milieu "alcalin", par contre, le couple H_2O/OH^- est presque toujours prépondérant : pour une concentration donnée en ions OH^- les potentiels mesurés ne dépendent plus du mélange utilisé.

Nous avons donc comparé les différentes valeurs de f_H obtenues dans plusieurs solvants mixtes pour une même concentration de soude introduite : $|OH^-| = 10^{-1}$ N. La valeur choisie est relativement élevée afin que la quantité

vraie d'ions OH^- en solution ne diffère pas sensiblement de la quantité introduite même dans les milieux où K_s est important. La réponse de l'électrode d'hydrogène est fixée par le niveau d'acidité du couple H_2O/OH^- et, à $|OH^-|$ constant, elle ne doit dépendre que de l'activité de l'eau par l'intermédiaire de l'équilibre :

$$\frac{1}{2} H_2 + OH^-_{solv.} \rightleftharpoons n\ H_2O + e^-$$

si l'on admet que l'ion oxhydrile est solvaté préférentiellement par l'eau (l'indice de solvatation serait alors égal à n - 1). En désignant par ${}^{E}K_s$ le produit ionique de l'eau pure, il vient alors :

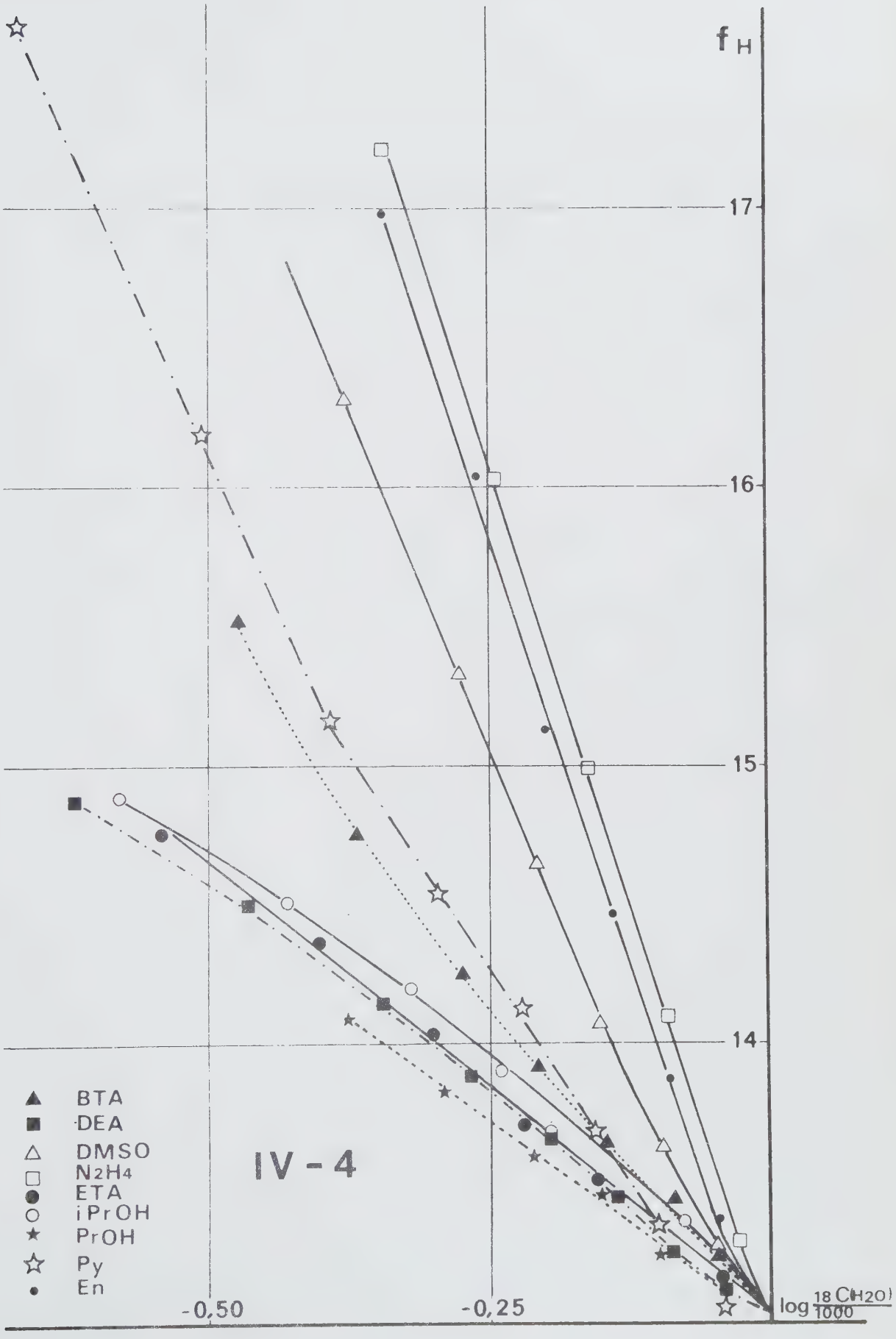
$$f_H = p^{E}K_s + \log(OH^-) - n \log(H_2O)$$

soit :

$$f_H(|OH^-| = 0,1\ N) = p^{E}K_s - 1 + \log {}^{s}\gamma_{OH^-} - n \log(H_2O) \qquad (1)$$

Nous avons donc représenté les différentes valeurs de $f_H(|OH^-| = 10^{-1}N)$ en fonction du logarithme de l'activité de l'eau, calculée en assimilant activités et concentrations (fig. IV - 4). Les mélanges réalisés avec le propanol, l'isopropanol, l'éthanolamine et le diéthylaminoéthanol donnent des points très peu dispersés autour d'une droite dont la pente est voisine de - 3. Comme les coefficients d'activité ${}^{s}\gamma_{OH^-}$, liés aux interactions ioniques, prennent des valeurs différentes selon le milieu utilisé, cette concordance constitue une très bonne vérification de la formule (1) et des hypothèses précédemment avancées. Pour ces quatre familles de mélanges, l'augmentation d'alcalinité à $|OH^-|$ constant résulte essentiellement de l'effet de dilution de l'eau par le solvant organique. Dans le cas des aminoalcools, par contre, l'ion $H_2N(CH_2)_nO^-$ se forme beaucoup plus facilement et son intervention limite le domaine utilisable à des alcalinités beaucoup moins élevées.

Les milieux mixtes réalisés avec l'hydrazine, l'éthylènediamine et le diméthylsulfoxyde ont un comportement fort différent des précédents, caractérisé par une augmentation rapide de f_H qui peut alors prendre des valeurs nettement plus élevées. Or le mélange avec l'eau de ces trois solvants organiques est beaucoup plus exothermique par suite de la formation d'hydrates.


f H
17
16
15
14
BTA
DEA
DMSO
N2H4
ETA
iPrOH
PrOH
Py
En
IV - 4
-0,50
-0,25
log 18 C(H2O) / 1000

La quantité d'eau "libre" diminue donc plus rapidement que la concentration $C(H_2O)$ et les couples RNH_2/RNH^-, extrêmement peu acides, n'interviennent que lorsque le mélange ne contient plus que des traces d'eau. La courbe qui correspond aux mélanges d'eau et de butylamine indique un comportement intermédiaire entre les deux séries d'exemples précédents et il faut sans doute envisager l'existence d'une réaction équilibrée conduisant à la formation partielle d'hydrate. Les valeurs de (f_H^b) relatives aux mélanges eau-pyridine sont comparables à celles qui caractérisent les milieux eau-butylamine (BTA) et eau-diéthylaminoéthanol (DEA) mais elles croissent un peu plus rapidement, comme en témoigne le graphe (fig. IV - 4)

$$f_H^b \ (b = 0,1\ M) = \Phi\left[\log \left(\frac{18}{1000} C_{H_2O}\right)\right]$$

4 - Autres modes de représentation des niveaux d'alcalinité

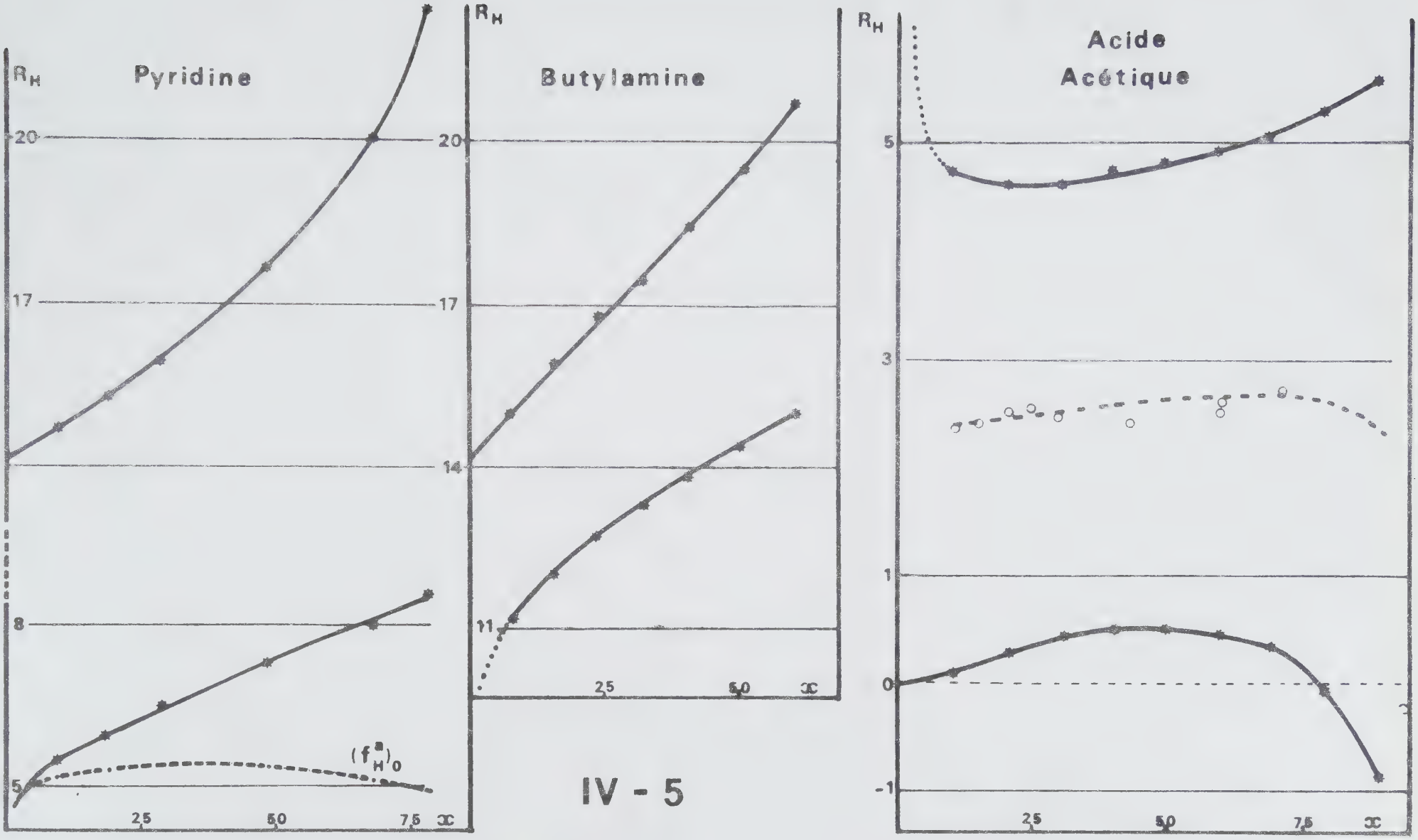
Nous avons signalé au début de ce chapitre l'existence de conventions extrathermodynamiques qui sont indispensables pour relier entre elles les différentes échelles d'acidité établies dans des solvants particuliers.

Dans l'eau, l'acidité d'un couple acide-base est repérée dans l'échelle pH par rapport à une origine telle que $(H^+) = 1 \rightleftarrows pH = 0$. Dans le solvant S, de titre x% en solvant organique, la grandeur correspondante peut être évaluée à partir de deux origines = en échelle "absolue" de type f_H, ce qui revient à choisir une référence externe dans l'eau, d'origine pH = 0 ou en échelle homogène pS^+, dont l'origine $pS^+ = 0$ est située à $(f_H^a)_0$, valeur de l'acidité, par rapport à l'eau, du proton solvaté dans le milieu S.

Les mesures de potentiel - qui sont liées aux mesures d'acidité par la relation 58,2 mV $\rightleftarrows$ 1 upH - se heurtent à la même ambiguité. Les potentiels relatifs à l'eau $^E\pi$ sont repérés par rapport à un potentiel origine dans l'eau $^E\pi^0$ correspondant au couple H^+/H_2 pour $(H^+) = 1$, mais dans le solvant S, les potentiels $^S\pi$ peuvent être repérés soit par rapport au niveau énergétique du proton dans l'eau $^S_E\pi^0 = {}^E\pi^0$, soit par rapport au niveau du proton dans le milieu $^S\pi^0$ (qui est l'homologue de $pS^+ = 0$ pour les échelles d'acidité).

La difficulté essentielle est, comme nous l'avons vu, de relier ${}^{s}\pi^{0}$ à ${}^{E}\pi^{0}$ et une corrélation entre ces grandeurs ne peut être établie qu'en faisant appel à une hypothèse de nature extrathermodynamique. L'une d'elles, du même type que celle de Popovych, a été développée au cours de ce chapitre mais nous exposerons également nos résultats dans la représentation R_H de Strehlow ([4]) basée, comme nous l'avons indiqué, sur l'invariance du potentiel redox du couple ferrocène/ferricinium.

L'étude du système Fc/Fc^+ est détaillée au chapitre VIII mais nous n'anticipons que pour présenter un nouveau type d'échelle d'acidité. Les valeurs de ${}^{s}_{E}E^{0}$ du couple Fc/Fc^+, repérées par rapport au proton dans l'eau, ont été assimilées aux potentiels de $^1/_2$ vague $E^1/_2$ obtenus par polarographie et nous les avons comparées aux valeurs de potentiel des différents niveaux d'acidité exprimés également par rapport à l'eau. Il en résulte la figure IV-5 dressée en adoptant pour ${}^{E}\ E^1/_2(Fc/Fc^+) = 392$ mV/ENH, valeur résultant de nos propres mesures et identique à celle de Kolthoff ([9]) (voir annexe VIII). Dans ce mode de représentation, la courbe de limitation acide $R^0_H(H^+ = 1)$ (cf tableau IV-5) devient plus rapidement croissante qu'en diagramme f_H (fig.IV-1). Pour la pyridine, la fonction R^0_H ne présente plus de maximum à palier, mais évolue de façon pseudo-rectiligne pour $x > 10\%$, à raison d'environ $^1/_2$ unité R_H pour 10% en masse d'amine, et les valeurs sont toutes supérieures à 5 dans le domaine exploré ($9,6 < x < 78,4$). Dans le cas de la butylamine, R^0_H est également rapidement croissant et dépasse 11 dès $x = 7,45$, alors que $(f^a_H)_0$ n'atteint cette valeur que pour $x = 50\%$ environ. Les courbes de limitation alcaline $R^0_{OH^-}(OH^- = 1)$ sont aussi plus rapidement croissantes que les graphes $(f^b_H)_0$ relatifs aux deux amines, puisqu'elles dépassent 20 alors que $(f^b_H)_0$ n'atteignait des valeurs supérieures à 18 que pour la pyridine. Les mélanges eau-acide acétique, étudiés comme exemple de solvants acides vérifient ces observations et les valeurs de R^0 sont nettement plus élevées que les valeurs correspondantes de $(f_H)_0$ = la limitation basique $(AcO^-) = 1$ présente ainsi


Pyridine
R_H
20
17
8
5
$(f_H^a)_0$
2,5
5,0
7,5
∞
Butylamine
R_H
20
17
14
11
2,5
5,0
∞
Acide
Acétique
R_H
5
3
1
0
-1
2,5
5,0
7,5
∞

IV - 5

un minimum $R^0_{AcO^-} = 4,6$ pour $x \simeq 20$ au lieu de décroître doucement vers 3,5 en diagramme $f_H (x = 75)$. En milieu acide, $(f^a_H)_0$ est une courbe monotone décroissante tandis que R^0_H présente un maximum peu prononcé ($R_H = 0,5$ $x \simeq 50$). On peut noter également que les niveaux d'alcalinité que nous attribuons à la "neutralité" à la suite de nos mesures, sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux de Pendin ([10]) et s'ordonnent sur une courbe légèrement croissante, ce qui laisse supposer, comme le souligne cet auteur, que le solvant neutre devient plus alcalin à mesure qu'il s'enrichit en acide acétique. Cette remarque constitue la critique essentielle formulée par Pendin vis à vis de la méthode de Strehlow, et nous ne pouvons qu'y souscrire, tout en notant que cet auteur n'a pas tenu compte des variations de produit ionique des mélanges, c'est-à-dire de la divergence des limites acides et basiques pour $x \geq 40$.

En tout état de cause, il apparait clairement à comparer les fig.IV-1 et IV-5 que les deux modes de représentation des niveaux d'alcalinité sont incompatibles (voir plus précisément la figure IV-5 qui porte les deux graphes f_H et R_H pour l'exemple de la pyridine) sans même qu'il puisse être établi si l'une au moins des deux solutions envisagées rend compte de la réalité. Il est donc impossible dans ces conditions, d'écarter définitivement l'une ou l'autre des hypothèses extrathermodynamiques sous-jacentes.

Rappelons toutefois, que des expériences réalisées dans le méthanol ont conduit à des résultats identiques exprimés en échelle f_H précédemment définie et dans le système de Popovych Φ_4As/Φ_4B, ce qui semble montrer que les deux hypothèses mises en jeu sont compatibles dans ce cas. Enfin, pour limiter ici une discussion sur laquelle nous reviendrons aux chapitres suivants avec d'autres éléments d'information, signalons que Kolthoff considère l'hypothèse de Popovych comme probablement plus proche de la réalité que les autres hypothèses extrathermodynamiques qu'il examine dans le mémoire précité ([4]), et qu'en particulier, les résultats découlant de l'hypothèse de Strehlow paraissent incompatibles avec certaines propriétés expérimentales dans le cas du DMSO.

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE IV

1 - R. GABORIAUD - C.R. Acad. Sci., 1970, 270 C, 1925.
R. GABORIAUD - J. Chim. phys., 1969, 66, 10

2 - O. POPOVYCH - Crit. Rev. Anal. Chem., 1970, 1, 73.
O. POPOVYCH - Anal. Chem., 1966, 38, 558.

3 - H. STREHLOW - "The chemistry of non-aqueous solvents" - J.J. Lagowski Ed. Academic Press, New York, N.Y., 1966 - p. 157.

4 - I.M. KOLTHOFF et M.K. CHANTOONI - J. phys. Chem., 1972, 76, 2024.

5 - A.J. PARKER et coll. - J. amer. chem. Soc., 1972, 94, 1148 (Part XVI)
1968, 90, 6447 (Part XV)

6 - P.J. ELVING et J. BROADHEAD - Anal. Chem., 1969, 41, 1814
- J. electrochem. Soc. 1971, 118, 63.

7 - P.J. ELVING - Communication personnelle

8 - J.L. DEBIONNE - Thèse 3ème cycle, Nancy 1970.

9 - I.M. KOLTHOFF et F.G. THOMAS - J. chem. Phys., 1965, 69, 3049.

10 - A.A. PENDIN et Yu. S. BRODSKAYA - Russian J. phys. Chem., 1969, 43, 840.

V - SOLUTIONS TAMPONNEES EN MILIEU HYDROPYRIDINIQUE

A l'exception des solvants mixtes eau-pyridine, les différentes solutions aqueuses d'amines étudiées présentent des domaines d'acido-basicité d'étendue restreinte et tous les niveaux d'acidité peuvent y être réalisés au moyen de solutions de base ou d'acide forts. Les solutions hydropyridiniques s'apparentent ainsi aux solvants de pK_s élevé, comme les milieux hydroalcooliques par exemple et il devient nécessaire de réaliser des solutions tamponnées pour fixer et contrôler l'acidité de ces mélanges et recouper les résultats obtenus en présence d'acide ou de base forts.

Les couples acido-basiques retenus, qui sont notés T_i, ont été choisis dans des familles homologues : amines, phénols, acides... de manière à mettre en relief un comportement propre à chaque groupe et à assurer un recoupement des résultats. De plus, les valeurs dans l'eau des $^{E}pk_a$ des couples T_i sélectionnés s'étagent entre 6,5 et 12 environ de manière à couvrir la zône comprise entre $|H^+| = 10^{-2}$ M et $|OH^-| = 10^{-2}$ M.

1 - Calcul du pS^+ des tampons utilisés

Chaque tampon T_i a, dans la mesure du possible, été étudié dans les solutions aqueuses de pyridine titrant entre 0 et 78,4% en masse d'amine, par le moyen d'une pile (D) où il entre en concentration équimolaire égale à 10^{-2} M :

			J'''		J	
(D)	Pt, H_2	T_i 10^{-2} M dans S	KCl sat. dans S	KCl sat. aqueux	Hg_2Cl_2, Hg

Les valeurs de la f.e.m. E_D à 20°C de cette pile figurent en annexe à ce chapitre, ainsi que la nature des couples T_i. Certaines mesures n'ont toutefois pu être réalisées du fait de démixtion (T_{14} - T_{16}- T_{18}), de précipitation (T_{15} - T_{17}-T_{19}) ou de dégradation (T_{13}).

La f.e.m. de la pile (D) est indicatrice du niveau d'acidité du tampon dans le solvant puisque elle est directement reliée au $pS^+(T)$ du tampon :

$$E_D = {}^{W}\pi^0 cal - {}^{S}\pi^0(S^+) + 2,3\,\frac{RT}{F}\,pS^+(T) + E_{J'''} + E_J$$

et le calibrage des potentiels fait intervenir les f.e.m. E_A et E_B des piles (A) ou (B) déjà décrites (chap. III § 3)

$$E_A = {}^{W}\pi^0 cal - {}^{S}\pi^0(S^+) + 2,3\,\frac{RT}{F}\,pS^+_A + E_{J'} + E_J$$

$$E_B = {}^{W}\pi^0 cal - {}^{S}\pi^0(S^+) + 2,3\,\frac{RT}{F}\,pS^+_B + E_{J''} + E_J$$

ainsi $$pS^+(T) = \frac{1}{h}(E_D - E_A) + pS^+_A + \frac{1}{h}(E_{J'} - E_{J'''})$$

ou $$pS^+(T) = \frac{1}{h}(E_D - E_B) + pS^+_B + \frac{1}{h}(E_{J''} - E_{J'''})$$

et les grandeurs pS^+_A et pS^+_B se calculent facilement à l'aide des constantes B homologues à celle de Debye, qui interviennent dans la détermination du produit ionique (tableau 4, annexe IV)

$$pS^+_A = - \log a + B\sqrt{a}$$

$$pS^+_B = pK_s + \log b - B\sqrt{b}$$

Comme les solutions tamponnées ont été utilisées généralement à une force ionique 10^{-2} M de manière à réduire au maximum les incertitudes dues aux potentiels de jonction, les valeurs de E_D correspondantes ont été comparées à celles de E_A et E_B dans les mêmes conditions, et l'on constate que le calcul de $pS^+(T)$ conduit au même résultat numérique en ne tenant pas compte des potentiels de jonction (voir exemples de T_6 et T_{12} développés au tableau V-3 de l'annexe). Ce fait constitue une vérification indirecte des valeurs de B et il apporte également un argument expérimental en faveur de l'identité des potentiels de jonction $E_{J'}$ et $E_{J''}$ qui interviennent lors de l'emploi de la fonction f_H.

marques

Certains tampons, introduits à la concentration 10^{-2} M, se trouvent en solution à une force ionique différente du fait des charges des couples acide-base. C'est le cas par exemple des couples $AH^-/A^=$ ou $AH^=/A^{\equiv}$ (voir tableau V-1). Les valeurs de $pS^+(T)$ sont calculées à partir des f.e.m. des piles A ou B correspondant à des solutions acides ou basiques de même force ionique, dont le pS^+ s'exprime par :

$$pS^+_A = 1{,}40 + 0{,}2\ B \qquad pS^+_B = pK_s - pS^+_A \qquad (\mu = 4.10^{-2}\ M)$$

$$pS^+_A = 1{,}05 + 0{,}3\ B \qquad pS^+_B = pK_s - pS^+_A \qquad (\mu = 9.10^{-2}\ M)$$

Les valeurs de $pS^+(T)$ ainsi déterminées (voir tableau V-4 en annexe) permettent un quadrillage satisfaisant du domaine d'acido-basicité compris entre $|H^+| = 10^{-2}$ M et $|OH^-| = 10^{-2}$ M avec un écart entre chaque tampon de l'ordre de $\frac{1}{2}$ unité pK. Toutefois un écart un peu plus important existe entre les tampons 6 et 7 (environ 2 unités pK) mais il a été réduit par l'emploi de ces mêmes tampons au $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ de neutralisation. Par contre, une lacune subsiste entre les tampons 1 - 12 et 19 en milieu riche en pyridine, mais les utilisations ultérieures des solutions tamponnées ne nous ont pas conduits à recalibrer d'autres couples T_i dans cette zône.

2 - Calcul des constantes d'acidité pK_a des tampons

Dans un solvant mixte S, la valeur de $pS^+(T)$ d'un couple T_i - par exemple AH/A^- - conduit rapidement à la constante K_a de l'équilibre

$$AH + S \rightleftarrows A^- + SH^+$$

au moyen de la relation

$$pK_a = pS^+(T) - \log \frac{|A^-|}{|AH|} + B\sqrt{\mu}$$

mettant en jeu la valeur B tirée de la pente de la droite d'extrapolation $-\log P = f(\sqrt{\mu})$ (tableau IV-4). La composition du tampon correspondant, sauf exception, à la demi-neutralisation, il vient :

$$pK_a = pS^+(T) + B\sqrt{\mu} = pS^+(T) + 0{,}1B$$

De la même manière, le pK_a d'un couple de type BH^+/B est donné par

$$pK_a = pS^+(T) + \log \gamma_{\pm} \simeq pS^+(T) - 0,1\ B$$

et les pK d'acides anioniques :

couples $AH^-/A^=$ ($\mu = 4\ 10^{-2}$) : $pK_a = pS^+(T) - \log \frac{\gamma^=}{\gamma_-} \simeq pS^+(T) + 0,6\ B$

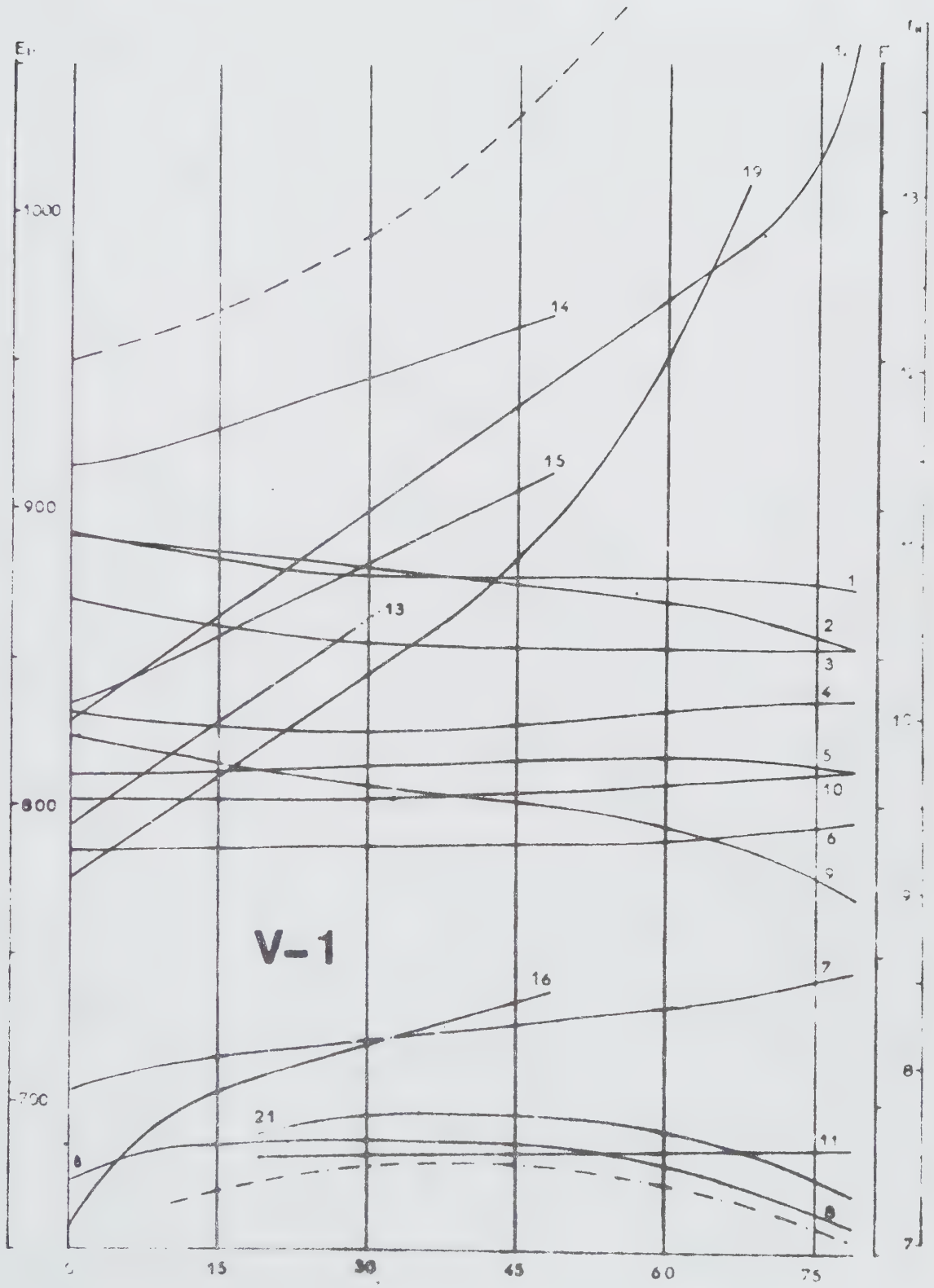
couples $AH^=/A^{\equiv}$ ($\mu = 9\ 10^{-2}$) : $pK_a = pS^+(T) - \log \frac{\gamma^{\equiv}}{\gamma_=} \simeq pS^+(T) + 1,5\ B$

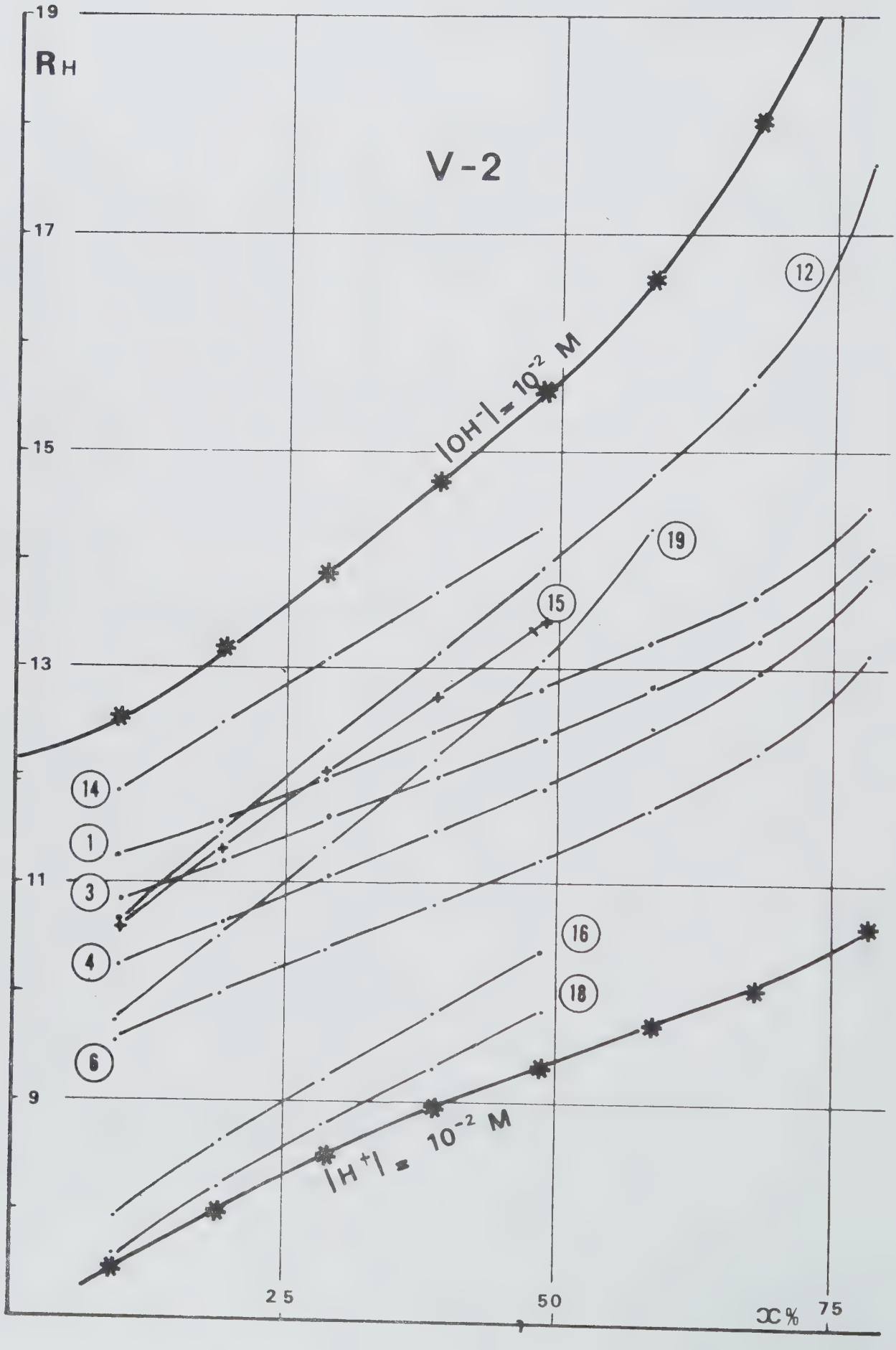
Il apparaît ainsi sur les derniers exemples relatifs aux acides anioniques, que les termes dus aux coefficients d'activité prennent des valeurs 6 ou 15 fois supérieures à celles qui correspondent aux acides non chargés pour lesquels, d'ailleurs, nous avons supposé que le γ de la molécule était peu différent de l'unité.

Les valeurs de pK_a ainsi déterminées sont reportées en annexe, au tableau V-5.

3 - Niveaux d'alcalinité des tampons

Les niveaux d'alcalinité réalisés à l'aide de solutions tamponnées dans un solvant S peuvent être repérés soit par rapport à une référence interne - et il s'agit alors de l'échelle pS^+ (voir tableau V-4) - soit par rapport à une référence externe : le niveau d'acidité du couple H^+/H_2 dans l'eau pure. Dans ce second type de représentation, nous avons utilisé deux fonctions déjà définies au chapitre IV, la fonction f_H et la fonction R_H de Strehlow, de manière à faire apparaître clairement la modification des graphes lorsqu'on passe d'un diagramme à un autre (voir figures V-1 et V-2 et tableaux V-6 et V-7). Il apparaît ainsi, en échelle f_H, deux groupes de courbes, les unes croissantes et les autres constantes ou légèrement décroissantes. Les premières correspondent aux tampons préparés à partir d'acides minéraux ou carboxyliques et de phénols. Ceux-ci (T_{12} et T_{13}) ont un comportement parallèle et les graphes $f_H(T) = f(x)$ sont linéaires dans les milieux riches en eau ; le tracé relatif au tampon borique (T_{19}) est d'abord linéaire et


1000
900
800
700
V-1
1
2
3
4
5
10
6
9
7
8
11
13
14
15
16
19
21
15
30
45
60
75


19
R_H
V-2
17
15
13
11
9
12
19
15
14
1
3
4
16
18
6
$|OH^-| = 10^{-2}$ M
$|H^+| = 10^{-2}$ M
25
50
75
x %

presque parallèle à celui qui correspond aux phénols mais il croît ensuite plus rapidement lorsque x > 50%. Les courbes représentatives des tampons carbonate ($T-^{15}$) et phosphate I et II ($T-^{14}$ et $T-^{16}$) sont partiellement linéaires mais avec une pente plus faible. Comme l'EDTA ($T-^{17}$) l'acide malonique se comporte comme un acide fort jusqu'à 35% d'amine environ alors que les tampons indazole ($T-^{22}$) et méthyl-2 benzimidazole ($T-^{23}$) se situent pratiquement au même niveau que $|OH^-| = 10^{-2}$ M pour 48,5% < x < 68,5%.

Le second groupe comporte des amines et des aminoalcools et il ne semble pas possible d'établir une corrélation entre comportement et structure ou fonction chimique (tampons 9 et 10 : ETA et DEA). La courbe représentative de $f_H(T)$ pour l'hydrazine est une droite de pente positive et, comme le laissaient prévoir les valeurs de $^{E}pK_a$, les cations correspondants à l'hexaméthylène-tétramine et à la 2,2'-dipyridine se comportent comme des acides forts.

La même division en groupe apparaît lorsque l'on change le mode de représentation et que l'on remplace le diagramme f_H par le diagramme R_H : les courbes obtenues sont croissantes mais les pentes sont plus ou moins fortes. Une discussion plus complète sera développée au chapitre suivant, après l'étude d'un certain nombre de couples acide/base de type AH/A^-.

Les divers couples T_i examinés ont ainsi permis de réaliser un quadrillage assez serré de la bande ($|H^+| = 10^{-2}$ M ; $|OH^-| = 10^{-2}$ M). Leur étude électrochimique a fourni un argument expérimental en faveur de l'égalité des potentiels de jonction $E_{J'}$ et $E_{J''}$, qui constitue une hypothèse secondaire impliquée par l'utilisation de la fonction f_H. Mais surtout, cette étude a donné la possibilité de contrôler diverses réactions mettant en jeu l'alcalinité des milieux hydropyridiniques et nous examinerons quelques exemples dans les chapitres suivants.

VI - ETUDE D'INDICATEURS COLORES

L'étude de l'ionisation de polynitranilines et de polynitrodiphénylamines a permis la construction de nombreuses échelles d'acidité, tant en solvant organique pur qu'en milieu mixte. Dans les mélanges d'eau et d'amine que nous avons examinés, un nombre relativement restreint de travaux ont été effectués dans ce sens ([1,3]). Nous avons donc réalisé des mesures destinées à compléter les résultats acquis, et à permettre de plus une vérification des valeurs du produit d'autoprotolyse. Notre choix s'est ainsi fixé sur des couples AH/A^- pris dans des séries homologues de manière à mettre en évidence un éventuel comportement par famille.

La constante d'acidité K_a d'un couple AH/A^- régissant l'équilibre d'ionisation en milieu mixte eau-amine, est définie par :

$$K_a = \frac{(A^-)}{(AH)} \cdot \left[(RH_2^+) + (H_3O^+) \right]$$

Dans le cas où le solvant est tel que $(S^+) \simeq (RH_2^+)$, l'équilibre se réduit à

$$AH + RH \rightleftarrows A^- + RH_2^+$$

et la constante prend la forme

$$K_a = \frac{|A^-|}{|AH|} \cdot |RH_2^+| \cdot \frac{\gamma_{A^-} \cdot \gamma_{RH_2^+}}{\gamma_{AH}}$$

La constante de basicité est définie de même par $K_b = \frac{(AH) \cdot (S^-)}{(A^-)}$

ou par le corollaire $K_s = K_a \cdot K_b$

Dans les mélanges eau-BTA, dont l'alcalinité est très élevée les constantes d'ionisation

$$K_a = \frac{(A^-)\ (BuNH_3^+)}{(AH)}$$

prennent des valeurs beaucoup plus grandes que dans l'eau et nous avons vérifié que les mononitrophénols s'y comportent comme des acides forts. On ne peut donc étudier que des indicateurs dont l'acidité rapportée à l'eau est très faible. D'autre part, le calcul de leur taux d'ionisation par spectrophotométrie ne peut, en principe, être effectué que si l'on dispose d'un domaine de pH suffisant pour contenir le segment : $(pK_a - 2, pK_a + 2)$ dont les limites permettent de déterminer les caractéristiques spectrales des formes neutre (AH) et ionisée (A^-). La valeur élevée du produit ionique interdit souvent l'emploi d'un domaine d'étude aussi large et, seuls les acides qui sont à demi ionisés dans les mélanges eau-BTA "purs" peuvent être étudiés complètement. Les exemples de ce type sont peu nombreux mais nous nous sommes attachés à leur étude car ils permettent une détermination du produit ionique totalement indépendante de celle que nous venons de décrire ([2]) et, dans la mesure où les résultats ainsi obtenus sont identiques aux précédents, ils permettent de confirmer la validité des hypothèses relatives aux potentiels de jonction.

Dans les solvants mixtes de produit ionique pK_s faible (eau-BTA par exemple), tout le domaine d'acido-basicité peut être exploré par addition d'acide ou de base forts et le rapport $\left|\frac{A^-}{AH}\right|$ est lié au pS^+ du milieu par la relation :

$$\log \frac{|A^-|}{|AH|} = pS^+ - pK_a - \log \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}}$$

- soit en milieu "acide" (chlorhydrate d'aminium par exemple), en utilisant les résultats établis précédemment, avec $u = \left[1 + \frac{4K_s}{c^2 \gamma_+ \gamma_-}\right]^{1/2}$

$$Y_a = \left(\log \frac{|A^-|}{|AH|}\right)_a = -pK_a - \log a - \log \frac{1}{2}(1+u) - \log \frac{\gamma_{A^-}\gamma_+}{\gamma_{AH}}$$

$$= -pK_a - \log \mu - \log \frac{\gamma_{A^-}\ \gamma_+}{\gamma_{AH}}$$

- ou, en présence de soude (milieu "basique")

$$Y_b = \left(\log \frac{|A^-|}{|AH|}\right)_b = pK_s - pK_a - pS^-{}_b - \log \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}}$$

$$= pK_{s_0} - pK_a + \log b + \log \frac{1}{2}(1+u) - \log \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}\,\gamma_-}$$

$$= pK_{s_0} - pK_a + \log\mu - \log \frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}\,\gamma_-}$$

Les coefficients d'activité γ_{A^-} et γ_- varient avec μ dans le même sens et sont en première approximation du même ordre de grandeur. Par ailleurs, γ_{AH} est pratiquement indépendant de la force ionique, puisque AH est une particule non chargée et tend vers 1 en solution infiniment diluée. On admet donc que :

$$\frac{\gamma_{A^-}}{\gamma_{AH}\,\gamma_-} \simeq 1$$

En milieu acide, par contre, aucune hypothèse simplificatrice ne peut être faite sur le produit $\gamma_{A^-} \cdot \gamma_+$.

Dans les mélanges eau-pyridine, les conditions sont largement plus favorables à une étude similaire puisque nous disposons de solutions tamponnées en pH parfaitement adaptées ; l'expression de la constante d'acidité des indicateurs devient :

$$pK_a(AH/A^-) = pS^+(Ti) - \log \frac{|A^-|}{|AH|} - \log \gamma_\pm$$

avec $\log \gamma_\pm = - B \sqrt{\mu}\, z^2$

en supposant que les coefficients d'activité relatifs aux anions A^- ont des valeurs identiques à celles qui ont été déterminées précédemment, ce que nous avons vérifié expérimentalement en utilisant des tampons de nature et de force ionique différentes.

En échelle f_H, les fonctions $f_H(I)$ relatives aux indicateurs se déduisent de celles du solvant pur par :

$$f_H(I) = f_H^S - \log \frac{|A^-|}{|AH|} = f_H^S + pK_a(I) - \frac{1}{2} pK_s$$

I - Détermination spectrophotométrique de $\frac{|A^-|}{|AH|}$

Sauf cas exceptionnel, qui sera signalé ultérieurement, les indicateurs utilisés présentent deux pics d'absorption correspondant l'un à la molécule et l'autre à l'ion. Dans un milieu donné, les spectres obtenus pour diverses valeurs de $|S^-|$ et $|RH_2^+|$ forment un faisceau isobestique et les mesures précises de densité optique sont effectuées sur spectrophotomètre Beckman DU2 aux longueurs d'onde d'absorption maximum λ_i, λ_m. La variation sensible des pics d'absorption, tant en position (de quelques dizaines d'angström) qu'en intensité, avec la composition du mélange solvant, a rendu indispensable la détermination des caractéristiques des formes extrêmes dans chaque milieu.

En désignant par d_i, d_m et d les densités optiques, à une longueur d'onde donnée, des formes purement ioniques ou moléculaires de l'indicateur et de leur mélange, un calcul classique montre que :

$$|A^-| :: d - d_m \qquad |AH| :: d_i - d \qquad \text{et} \qquad \frac{|A^-|}{|AH|} = \frac{d - d_m}{d_i - d}$$

L'évaluation du rapport $\frac{|A^-|}{|AH|}$ implique donc la détermination de trois paramètres dont l'un, d, est le résultat d'une mesure directe. Dans un grand nombre de cas, il est possible, en modifiant $|S^+|$ ou $|S^-|$, de faire évoluer l'ionisation d'un indicateur de telle sorte qu'il ne se trouve que sous forme moléculaire ou ionique. L'expérience fournit alors d_m ou d_i, et un calcul simple permet de déterminer le paramètre inconnu. Supposons en effet que l'on connaisse d et d_m :

$$\frac{|AH|}{|A^-|} = \frac{K_b}{|S^-|} = \frac{d_i - d}{d - d_m}$$

$$1 + \frac{K_b}{|S^-|} = \frac{d_i - d_m}{d - d_m}$$

L'extrapolation à $\frac{1}{|S^-|} = 0$ de la fonction

$$\frac{1}{d - d_m} = \frac{K_b}{|S^-|.(d_i - d_m)} + \frac{1}{d_i - d_m} = F\left(\frac{1}{|S^-|}\right)$$

donne l'ordonnée à l'origine $\frac{1}{d_i - d_m}$ et conduit à d_i.

Un calcul analogue montre que, connaissant d et d_i, la valeur de d_m résulte de l'extrapolation à $|S^-| = 0$ de la fonction :

$$\frac{1}{d_i - d} = \frac{|S^-|}{K_b.(d_i - d_m)} + \frac{1}{(d_i - d_m)} = G(|S^-|)$$

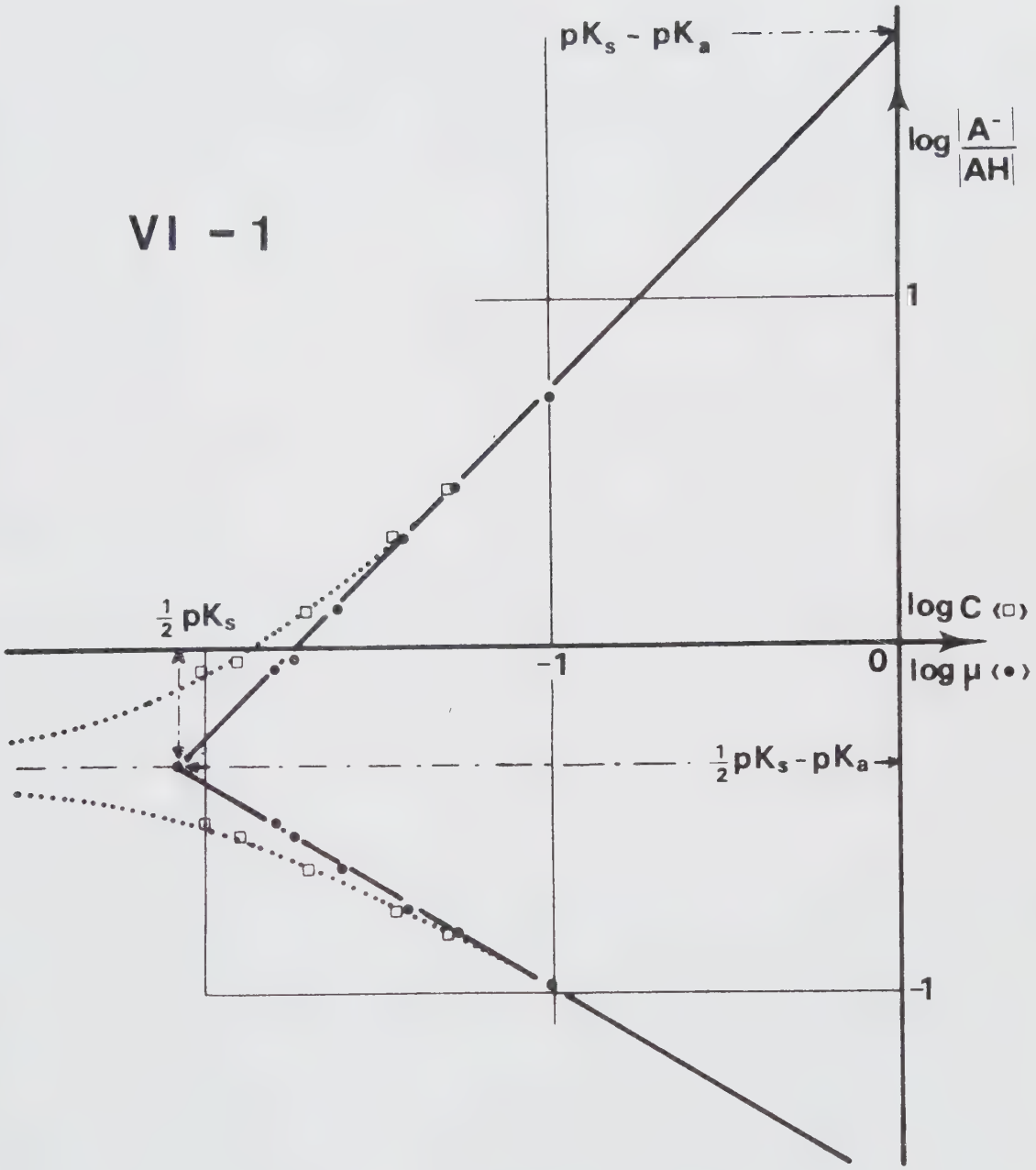
L'ionisation de certains indicateurs s'accompagne d'un effet bathochrome et fait fréquemment apparaître une bande d'absorption importante à des longueurs d'onde où la forme moléculaire n'absorbe pas. Cette propriété permet d'évaluer le rapport $|A^-|/|AH|$ même lorsque la forme neutre ne peut être obtenue à l'état pur par action du chlorhydrate ce qui nous a permis d'étudier un assez grand nombre d'indicateurs malgré la faible étendue du domaine acido-basique utilisable dans les mélanges eau-BTA. La linéarité de la fonction Y_b en milieu alcalin conduit à déterminer le coefficient d'absorption de la forme A^- par la méthode d'extrapolation classique : $1/d - dm = f(1/|OH^-|)$ lorsque celui-ci ne peut pas être obtenu directement. Ce procédé constitue d'ailleurs une autre mesure du pK_a et nous avons pu ainsi contrôler la concordance entre les résultats fournis par les différentes méthodes de calcul.

2 - Détermination du produit ionique à l'aide d'indicateurs (milieu eau-BTA)

En effectuant la différence entre les expressions de Y_a et Y_b pour une même valeur de force ionique, on obtient :

$$Y_b - Y_a = pK_s + 2 \log\mu + \log \gamma_+ . \gamma_-$$

VI - 1



et on peut donc calculer la force ionique μ et le paramètre P par :

$$\mu = c. \frac{e^{Y_b - Y_a}}{e^{Y_b - Y_a} - 1}$$

$$- \log P = pK_s + 2 \log \gamma_{\pm} = (Y_b - Y_a) - 2 \log \mu$$

Les résultats obtenus confirment les extrapolations précédentes et les mesures effectuées permettent, en outre, de déterminer le pK_a de l'indicateur. La figure VI-1 montre en effet qu'il peut être déduit des valeurs calculées en milieu alcalin car la courbe correspondant à Y_b est linéaire et de pente unité ce qui implique que le quotient des coefficients d'activités γ_-/γ_{A^-} reste voisin de 1. En milieu acide, par contre, l'ionisation régresse moins rapidement sous l'effet du chlorhydrate car le produit $\gamma_{A^-} . \gamma_+$ diminue quand la force ionique augmente.

L'exemple détaillé sur la figure VI-1 (indicateur I-14, dinitro-2,4 diphénylamine en milieu eau-BTA à 32%) indique que les résultats obtenus pour pK_s par cette méthode sont identiques à ceux qui résultent de mesures de forces électromotrices de piles.

3 - Choix des indicateurs

Les divers indicateurs étudiés (voir tableau VI-1 en annexe) ont été sélectionnés dans quatre familles principales, des phénols (I. 1 à 9) des indazoles (I-10 à 13) des diphénylamines (I-14 à 18) et les phénylhydrazones (I-20 à 33), et sont tous des dérivés mono ou polynitrés. La présence de tels substituants augmente l'acidité, très faible, de ces composés et facilite l'étude spectrophotométrique de leur ionisation par leurs propriétés chromophores.

Toutefois, tous les indicateurs ne conviennent pas pour tous les mélanges examinés puisqu'il faut pouvoir modifier de façon sensible le taux d'ionisation $\frac{|A^-|}{|AH|}$ et si en solution hydropyridinique, nous avons pu suivre le

comportement de représentants de chaque famille (I-1 à 19 ; I-33) du fait d'un domaine d'acido-basicité utilisable important, il n'en est pas de même dans les autres solutions aqueuses d'amine. Dans les mélanges eau-BTA par exemple, seuls n'ont pu être étudiés que les acides les plus faibles (phénylhydrazones, diphénylamines I-14 et I-15 et indazoles I-11 à 13). Schaal et Vermesse ([3]) ont depuis longtemps établi des échelles d'acidité dans les solutions aqueuses d'éthylènediamine et nous n'avons pas jugé utile d'effectuer de mesures supplémentaires, d'autant plus que ces auteurs ont été les premiers à utiliser des phénylhydrazones et des diphénylamines nitrées. Enfin, les solvants mixtes eau-hydrazine, étudiés par Bauer ([4]) à partir de courbes de titrages potentiométriques, ne nous ont pas paru aptes à des mesures de constantes d'acidité de dérivés nitrés étant donné le caractère réducteur du cosolvant organique.

4 - Résultats expérimentaux

Les constantes d'acidité des divers indicateurs sont reportées en annexe aux tableaux VI-2 et VI-3 qui regroupent également les valeurs correspondantes dans l'eau et dans l'amine pure lorsqu'elles ont été publiées.

Dans les mélanges eau-BTA, les indicateurs I-11, I-20 et I-25 ont un pK_a inférieur à 1 dans tous les solvants mixtes étudiés et il est très difficile ou impossible de faire rétrograder leur ionisation par action du chlorhydrate. D'autre part les dinitro-2,4 phénylhydrazones sont assez peu stables en présence de butylamine : les résultats relatifs aux dérivés I-21 et 23 ont été obtenus en opérant rapidement ce qui entraîne une incertitude relativement importante (de l'ordre de 0,1 unité pK) car l'effet thermique résultant du mélange des réactifs n'est pas totalement dissipé au moment de la mesure. Nous avons dû renoncer au calcul des pK_a des dérivés I-22 et 24 trop instables et du dérivé I-32 dont la solubilité est trop faible pour que les mesures de densité optique puissent être effectuées avec une précision convenable.

Des difficultés identiques ont été rencontrées avec les mélanges eau-pyridine où la constante d'acidité de certains indicateurs peut devenir très élevée (pK < 2) et n'est plus évaluée qu'avec une précision médiocre. Il est même parfois impossible d'obtenir des variations significatives du rapport A^-/AH : l'ionisation des dinitrophénols et du chloro-2 nitro-4 phénol ne peut être rétrogradée qu'à partir de x = 48,5% environ et le dinitro-2,6 phénol est trop fortement acide dans tous les milieux pour que son pK_a puisse être obtenu par cette technique qui fait appel à des solutions diluées. L'acidité de ce dernier produit n'avait d'ailleurs pu être évaluée par Wilski et Kortum ([1b]) entre 5 et 77,5%. D'une manière analogue, certains indicateurs - telle la dinitro-2,4 aniline - ne s'ionisent que très difficilement lorsque la teneur en pyridine est insuffisante et la précision des déterminations de pK_a s'en trouve affectée. D'autre part, la nitro-4 phénylhydrazone du nitro-4 benzaldéhyde (I-33) précipite en milieu très aqueux et sa constante d'acidité n'a été mesurée qu'à partir de 19,2% en pyridine.

Les caractéristiques spectrales des différents indicateurs sont pratiquement indépendantes de la composition du milieu mais il n'en est pas de même pour les nitrophénylhydrazones dans les mélanges eau-BTA : la longueur d'onde du maximum d'absorption λ_m et le coefficient ε_m correspondant augmentent en général avec le pourcentage de butylamine. Pour l'indicateur I-29, le λ_m de la forme ionisée passe ainsi de 480 mμ (23,5%) à 505 mμ (70,5%) et ε_m varie du simple au double. Cet effet du solvant peut introduire des erreurs importantes quand on le néglige et constitue une des objections principales que l'on peut faire à la méthode classique de détermination des fonctions d'acidité H_- en milieu ternaire ([2]).

5 - Discussion

L'examen des tableaux VI-2 et VI-3 montre qu'à l'exception des picryl-anilines les valeurs de pK_a des indicateurs passent par un minimum entre l'eau et l'amine pure. Ces résultats ont déjà été signalés par Wilski et Kortum ([1b])

au sujet du dinitro-2,6 phénol dans les mélanges eau-pyridine. La littérature ne fournit pas de renseignements sur les pK_a dans la BTA pure pour les produits examinés mais on peut remarquer une très importante diminution de pK_a entre l'eau pure et les premiers pourcents en BTA ; dans les mélanges plus riches en amine, les valeurs de pK_a sont croissantes avec x.

Par ailleurs, les figures VI-2 et VI-3 qui illustrent les tableaux VI-2 et VI-3 montrent que des indicateurs appartenant à une même famille (picramines, phénols, nitrophénylhydrazones...) ont des comportements similaires mais non rigoureusement parallèles, ou, en d'autres termes, que l'acidité relative de composés homologues n'est pas constante, et cette propriété met en cause la notion de fonction d'acidité. D'autres travaux ([2],[3],[5]) ont montré que les fonctions analogues à H_- ne peuvent être définies qu'en se rapportant à un groupement fonctionnel déterminé et, dans le cas présent, l'emploi d'une famille d'indicateurs homogènes (les nitrophénylhydrazones) permet d'établir l'insuffisance de cette condition. Comme nous avons déjà rencontré des exemples analogues dans d'autres mélanges binaires (eau-isopropanol ([6]) ou eau-DMSO ([7])) nous pensons que les fonctions d'acidité H_0 ou H_-* ne peuvent avoir d'existence rigoureuse dans les solvants mixtes et que leur emploi doit être limité aux solutions d'acides ou de bases fortes dans un solvant pur puisque le parallélisme de comportement des mêmes indicateurs en présence de base forte a été prouvé en solution dans l'eau ([5]) ou dans le méthanol ([8]).

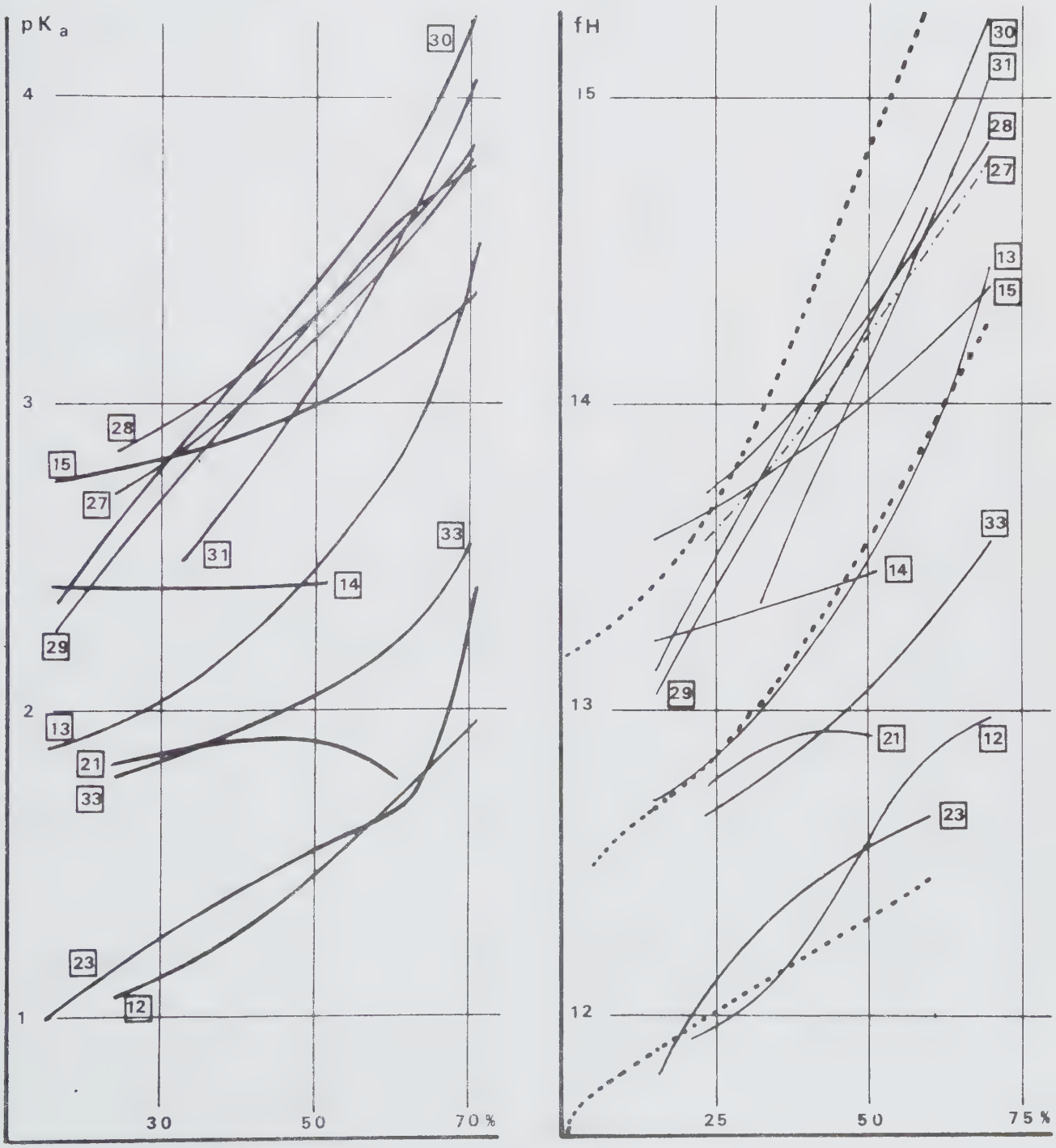
* Rappelons que ces fonctions sont définies respectivement pour les couples HB^+/B et AH/A^- par

$$H_0 = {}^{E}pK_a - \log \frac{|BH^+|}{|B|}$$

$$H_- = {}^{E}pK_a + \log \frac{|A^-|}{|AH|} = \frac{1}{2}pK_s + {}^{E}pK_a - {}^{S}pK_a + \log \frac{\gamma_{AH}}{\gamma_{\pm}}$$

VI - 2

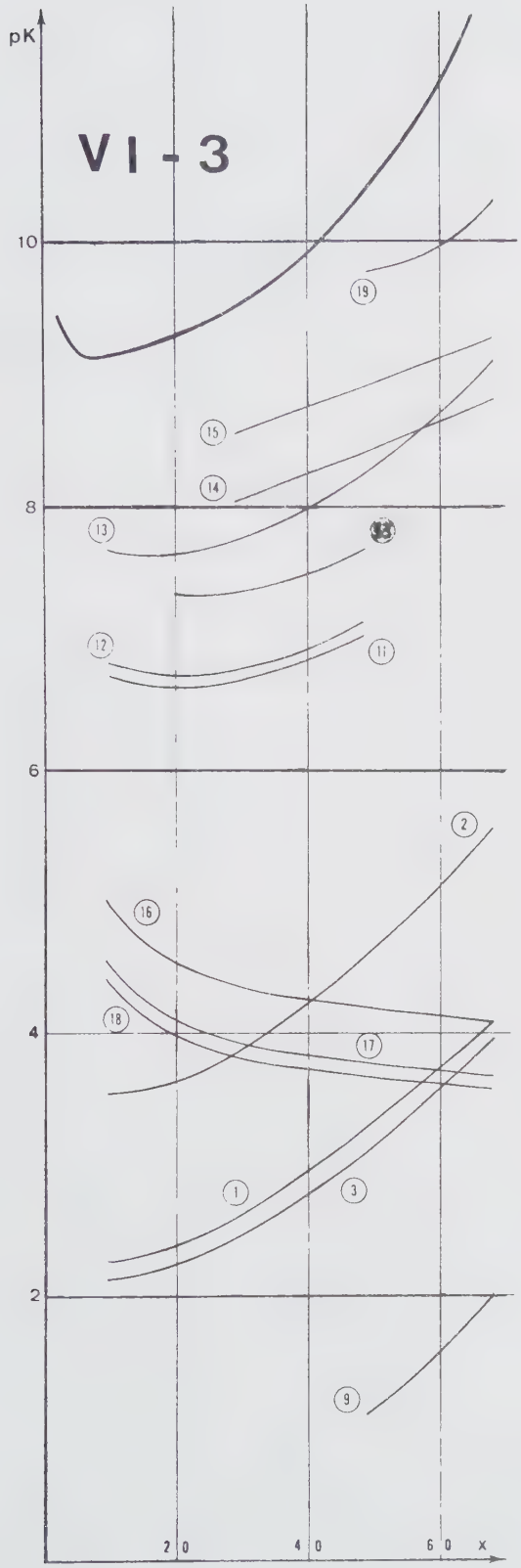
eau-BTA

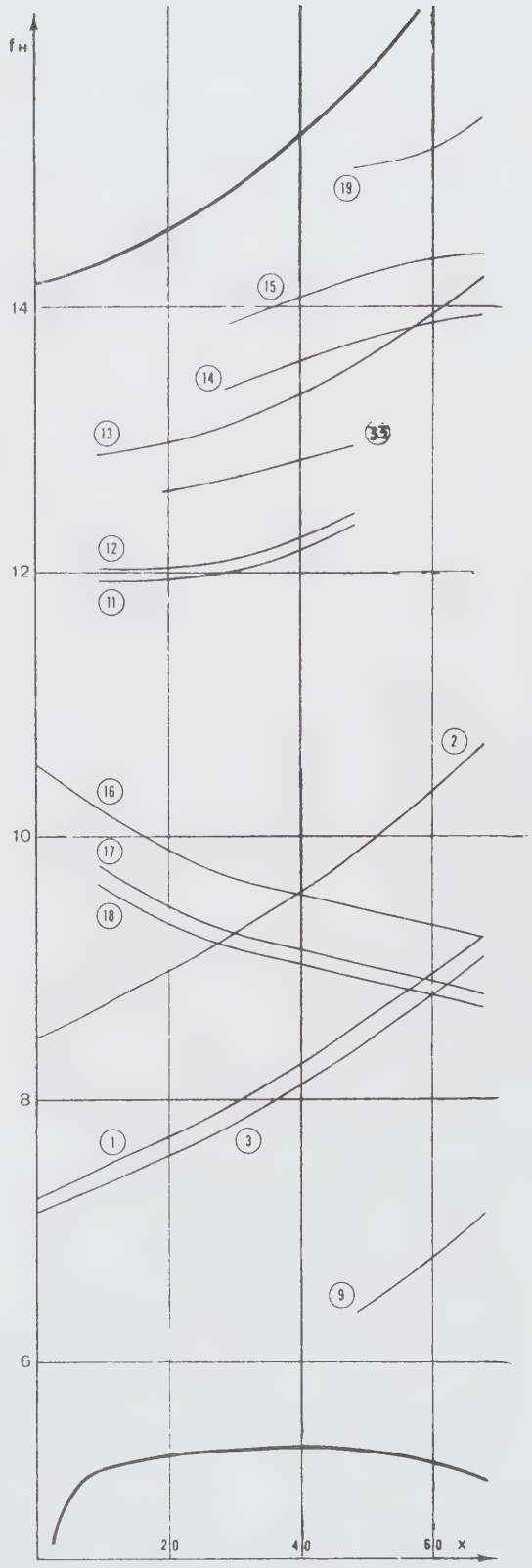

pK a
4
3
2
1
30
28
15
27
31
14
29
13
21
33
23
12
30
50
70 %
fH
15
14
13
12
30
31
28
27
13
15
33
14
29
21
12
23
25
50
75 %

ANNEXE VI.

Tableau VI-1.

N°	Indicateur.
1	nitro-2 phénol (k)
2	nitro-3 phénol (k)
3	nitro-4 phénol (k)
5	dinitro-2,4 phénol
6	dinitro-2,5 phénol (k)
7	dinitro-2,6 phénol (k)
8	dinitro-3,4 phénol
9	chloro-2 nitro-4 phénol
10	nitro-4 indazole
11	nitro-5 indazole
12	nitro-6 indazole
13	nitro-7 indazole
14	dinitro-2,4 diphénylamine
15	dinitro-4,4' diphénylamine
16	trinitro-2,4,6 diphénylamine
17	trinitro-2,4,6 chloro-4' diphénylamine
18	trinitro-2,4,6 bromo-4' diphénylamine
19	dinitro-2,4 aniline
	dinitro-2,4 phényl hydrazone/ nitro-4 phényl hydrazone
20/27	acétophénone
21/28	benzophénone
22/29	acétone
23/30	cyclopentanone
24/31	cyclohexanone
25/32	formaldéhyde
26/33	nitro-4 benzaldéhyde


VI - 3
pK
10
8
6
4
2
2 0
4 0
6 0
x
19
15
14
13
12
11
2
16
18
17
1
3
9


fн
14
12
10
8
6
2 0
4 0
6 0
x
19
15
14
13
12
11
2
16
17
18
1
3
9

Il est à noter toutefois que si les fonctions d'acidité ne peuvent constituer dans ces mélanges qu'une première approximation, celle-ci est d'ailleurs relativement bonne car les écarts entre les dinitrodiphénylamines (I-14 et I-15), les nitrophénols (I-1 à I-9) ou les picrylanilines (I-16 ; I-17 ; I-18) ne varient pas de plus d'un dixième d'unité pK alors que les nitroindazoles (I-10 à I-13) ont un comportement semblable à celui qui a été observé en présence de méthanol ou d'isopropanol où se produisent des inversions d'acidité.

Par ailleurs, les picrylanilines se distinguent des autres acides AH/A^- par le fait que leur acidité mesurée dans l'échelle f_H augmente avec la teneur en solvant organique. La même propriété a été observée dans les mélanges eau-DMSO mais cette analogie entre les deux solvants ne se poursuit pas avec les autres composés de la même famille. En effet, en présence de DMSO, les dinitro-2,4 et dinitro-4,4' diphénylamine sont représentées par des courbes divergentes possédant un minimum, alors qu'en présence de pyridine, les graphes correspondants sont régulièrement croissants et pratiquement parallèles.

Les valeurs de pK_a publiées dans l'eau et dans la pyridine pure (voir références indiquées au tableau VI-3) sont relativement dispersées et présentent parfois des écarts trop importants pour n'être dus qu'à des effets de température ou de force ionique. Dans le diagramme en f_H, les indicateurs sont représentés par des fonctions monotones qui s'extrapolent facilement à l'eau pure : les valeurs de $^E pK_a$ ainsi obtenues sont compatibles avec celles de la littérature et confirment certaines d'entre elles. Dans le cas du nitro-3 phénol nos résultats conduisent à la valeur : $pK_a = 8{,}4_5$, très voisine de celles qui ont déjà été admises, mais supérieure de plus d'une unité à celle qui a été récemment avancée par Dahmen et ses collaborateurs ($pK_a = 7{,}2$) qui ont effectué des corrélations entre indicateurs dans l'eau et la pyridine ; dans le cas des dinitro-phénols, l'écart observé avec ces auteurs se réduit à 1/2 unité pK, dans le même sens.

L'influence du solvant sur l'équilibre d'ionisation dépend essentiellement de la solvatation des espèces en solution et il est donc possible de tenter une interprétation analogue à celle qui a été effectuée pour les variations du produit ionique K_s. Si l'on admet encore que l'environnement des espèces ioniques ne fait intervenir que des molécules d'eau, la réaction peut être symbolisée par l'équilibre (dans les mélanges eau-BTA choisis à titre d'exemple) :

$$AH_{\text{solvaté}} + BuNH_2 + nH_2O \rightleftarrows A^-_{\text{solvaté}} + BuNH_3^+{}_{\text{solvaté}}$$

auquel il correspond une constante globale :

$$K = \frac{(A^-)(BuNH_3^+)}{(AH)} \cdot \frac{1}{(B\ NH_2)(H_2O)^n}$$

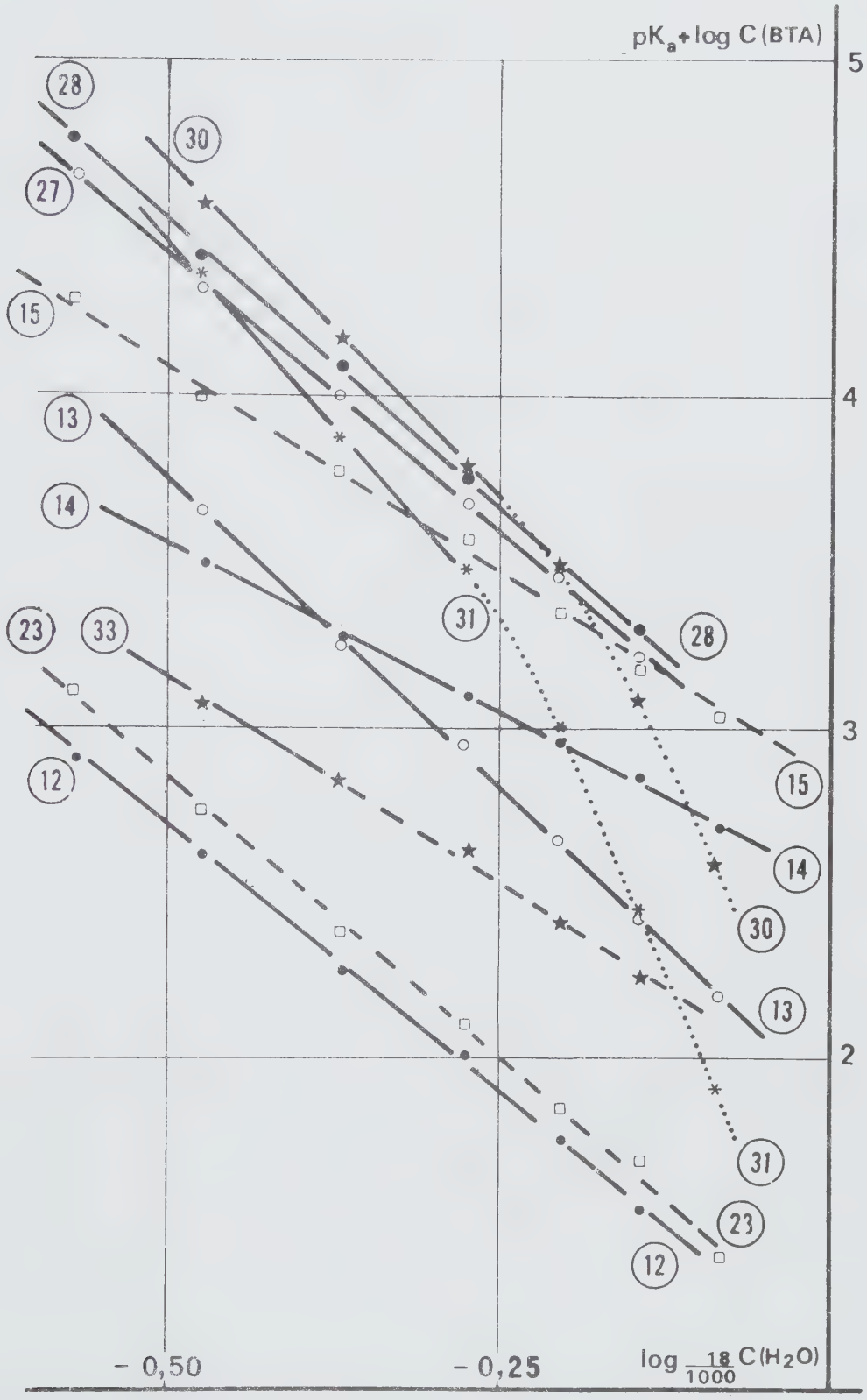
Dans ces conditions :

$$pK_a + \log (BuNH_2) + n \log(H_2O) = cte \qquad (I)$$

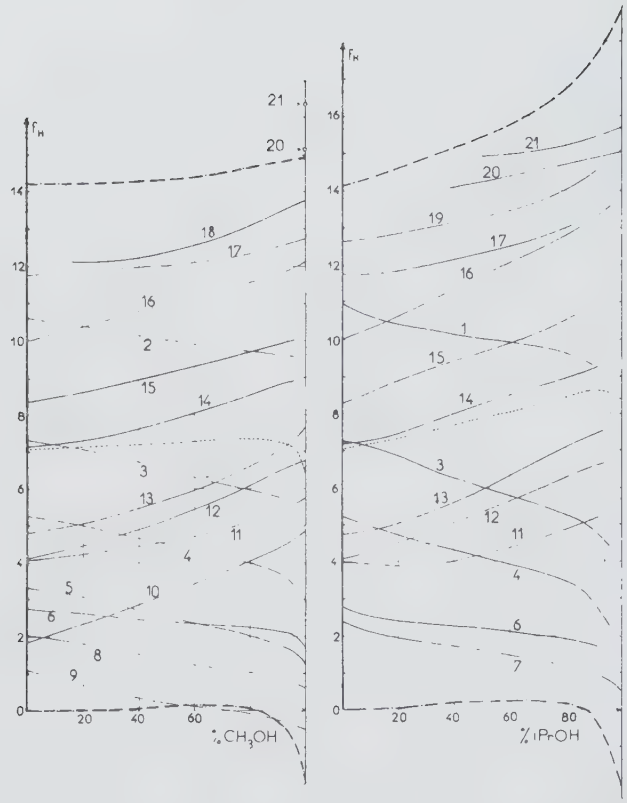
La figure VI-4 montre qu'en assimilant activités et concentrations, la fonction :

$$pK_a + \log c_{BuNH_2} = f\left(\log \frac{18}{1000} c_{H_2O}\right)$$

est effectivement linéaire pour de nombreux composés jusqu'aux pourcentages élevés en BTA. Les pentes obtenues sont négatives, conformément à la relation (I) et prennent des valeurs différentes selon l'indicateur étudié (voir tableau VI-2). Ces résultats montrent que le déplacement des équilibres acide-base sous l'influence du milieu peuvent être interprétés dans des domaines assez importants par simple application de la loi d'action de masse si l'on n'omet pas d'y faire figurer les solvants qui prennent une part effective à la réaction. Cette technique a été appliquée antérieurement ([6],[9]) à divers autres mélanges et indépendamment, Marshall et ses collaborateurs ont prouvé la validité de cette méthode de calcul pour de nombreuses solutions de sels dans différents solvants hydro-organiques ([10]). Dans ce dernier cas, l'eau est le seul constituant du mélange binaire qui intervienne dans la réaction et le procédé utilisé constitue une généralisation de la méthode préconisée par Lucas ([11]) pour les solutions salines concentrées en milieu aqueux. Le même auteur avait entrepris l'interprétation des propriétés


pK$_a$+log C(BTA)
5
4
3
2
28
30
27
15
13
14
23
33
12
31
28
15
14
30
13
31
23
12
- 0,50
- 0,25
log $\frac{18}{1000}$ C(H$_2$O)

VI-4



VI – 5 – Niveaux d'acidité dans les mélanges eau-méthanol et eau-isopropanol à $t = 20$ °C en fonction du pourcentage en masse.

—•—•—•—• – limitations inférieure ($f_H{}^0$) et supérieure ($f_H{}^0 + pk_S$).

..... neutralité dans le solvant mixte $\left(f_H{}^0 + \frac{1}{2}\, pk_S\right)$.

Les couples BH^+/B correspondent aux amines suivantes : butylamine (1) méthylamine (2) triméthylpyridine (3) pyridine (4), N,N diméthylparaphénylazoaniline (Jaune de beurre) (5), amino-4 azobenzène (6), nitro-3 aniline (7), dichloro-2,4 aniline (8) et nitro-4 aniline (9). Les couples AH/A^- correspondent aux acides suivants : benzènephosphinique (10), dinitro-2,4 phénol (11), succinique (12) acétique (13), nitro-4 phénol (14), nitro-3 phénol (15), phénol (16) nitro-4 indazole (17), dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'acétone (18), nitro-7 indazole (19), dinitro-4,4' diphénylamine (20), dinitro-2,4 aniline (21).

de couples acide-base organiques dans des mélanges binaires analogues ([11]) mais les résultats obtenus n'étaient pas aussi convaincants car le calcul ne faisait intervenir que l'activité de l'eau et ne tenait donc pas compte des interactions entre le solvant organique et ces solutés dont l'effet s'avère en général prépondérant.

Les considérations précédentes constituent un schéma possible pour mettre en évidence le rôle du solvant, mais ne sauraient avoir une valeur absolue. Néanmoins, les échelles pratiques, comme f_H, qui sont directement issues de mesures de potentiel par rapport à une électrode de référence d'usage courant, permettent de prévoir avec une bonne précision les niveaux occupés par un tampon ou un indicateur dans un solvant quelconque.
En particulier les courbes d'ionisation d'un même indicateur correspondent à des valeurs de f_H sensiblement identiques. Ainsi les amines aromatiques BH^+/B sont elles représentées par des courbes monotones de pente faible (négative en milieu hydroalcoolique - voir fig. VI-5 extraite de la référence ([12])), ou pratiquement nulle, comme dans les mélanges eau-pyridine (fig. V-1). Les graphes correspondants aux couples AH/A^- ont une pente positive, de valeur très proche pour tous les composés d'une même famille, sous réserve d'interaction spécifique avec le solvant. Cette propriété a toujours été vérifiée avec des anions à charge localisée, mais lorsque la délocalisation électronique augmente (du fait par exemple d'une résonance élevée sur des noyaux aromatiques polynitrés), la pente des courbes f_H diminue et devient même négative, comme dans le cas des picramines.

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE VI

1 - a) A. HANTZSCH et K.S. CALDWELL - Z. phys. Chem., 1908, 61, 227.
b) H. WILSKI et G. KORTUM - Z. phys. Chem., N.F., 1955, 5, 333.
c) R. STEWART et J.P. O'DONNELL - J. amer. chem. Soc. 1962, 84, 493.
R. STEWART et J.P. O'DONNELL - Canad. J. Chem., 1964, 42, 1681.
K. BOWDEN, A. BUCKEY et R. STEWART - J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 947.

2 - R. GABORIAUD - J. Chim. phys. 1968, 65, 1155

3 - R. SCHAAL - J. Chim. phys., 1955, 52, 784.
C. VERMESSE-JACQUINOT - J. Chim. phys., 1965, 62, 235.

4 - D. BAUER - Bull. Soc. chim. 1965, p.3302 - 1966, p.2631 - 1967, p.944.

5 - J.C. HALLE, F. TERRIER et R. SCHAAL - Bull. Soc. chim. 1969, p.4569.

6 - J. LELIEVRE, R. GABORIAUD et R. SCHAAL - J. Chim. phys., 1970, 67, 917.

7 - J.C. HALLE, R. GABORIAUD et R. SCHAAL - Bull. Soc. chim., 1970, p. 2047.

8 - F. TERRIER - Ann. Chim., 1969, 4, 153 ; Bull. Soc. chim. 1969,p.1894 et 3002

9 - R. GABORIAUD et R. SCHAAL - J. Chim. phys., 1969, 66, 730.
R. GABORIAUD et R. SCHAAL - C.R. Acad. Sci. 1966, 263C, 353 et 911

10 - W.L. MARSHALL et A.S. QUIST - Proc. Nat. Acad. Sci., 1967, 58, 901.
W.L. MARSHALL - Rev. Pure and Appl. Chem., 1968, 18, 167.
A.S. QUIST et W.L. MARSHALL - J. phys. Chem., 1968, 72, 684, 1536 et 3122.
L.A. DUNN et W.L. MARSHALL - J. phys. Chem., 1969, 73, 723 et 2619.
W.L. MARSHALL - Rec. Chem. Prog., 1969, 30, 61.

11 - M. LUCAS - Bull. Soc. chim., 1966, p. 2767.
M. LUCAS - Bull. Soc. chim., 1967, pp. 665 et 3842.

12 - R. GABORIAUD - J. Chim. phys., 1970, 67, 349.

VII - VERIFICATIONS CINETIQUES DES NIVEAUX D'ALCALINITE

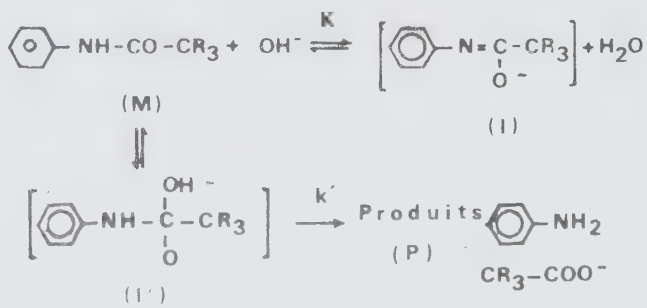
Nous avons entrepris de vérifier les échelles d'alcalinité précédemment établies par une méthode totalement indépendante de l'électrochimie et pour les deux exemples que nous présentons, nous avons eu recours à la cinétique chimique.

I - Mélanges eau-butylamine

Un mécanisme ne faisant intervenir que les ions OH^- seuls en milieu aminé est relativement rare du fait de la concurrence possible entre OH^- et RH dans une attaque de type nucléophile. Notre choix a donc été restreint à un type de réaction étudié par de nombreux auteurs ([1,7]) : l'hydrolyse alcaline des amides. Les résultats ont déjà été exposés par ailleurs et nous ne rappellerons ([8]) que l'essentiel.

La partie commune des mécanismes réactionnels retenue par Biechler ([5]) et par Eriksson ([6,7]) met en jeu la séquence reportée figure VII-1 à laquelle s'ajoutent, selon les auteurs, divers termes catalytiques différents qui dépendent du milieu réactionnel.

VII-1



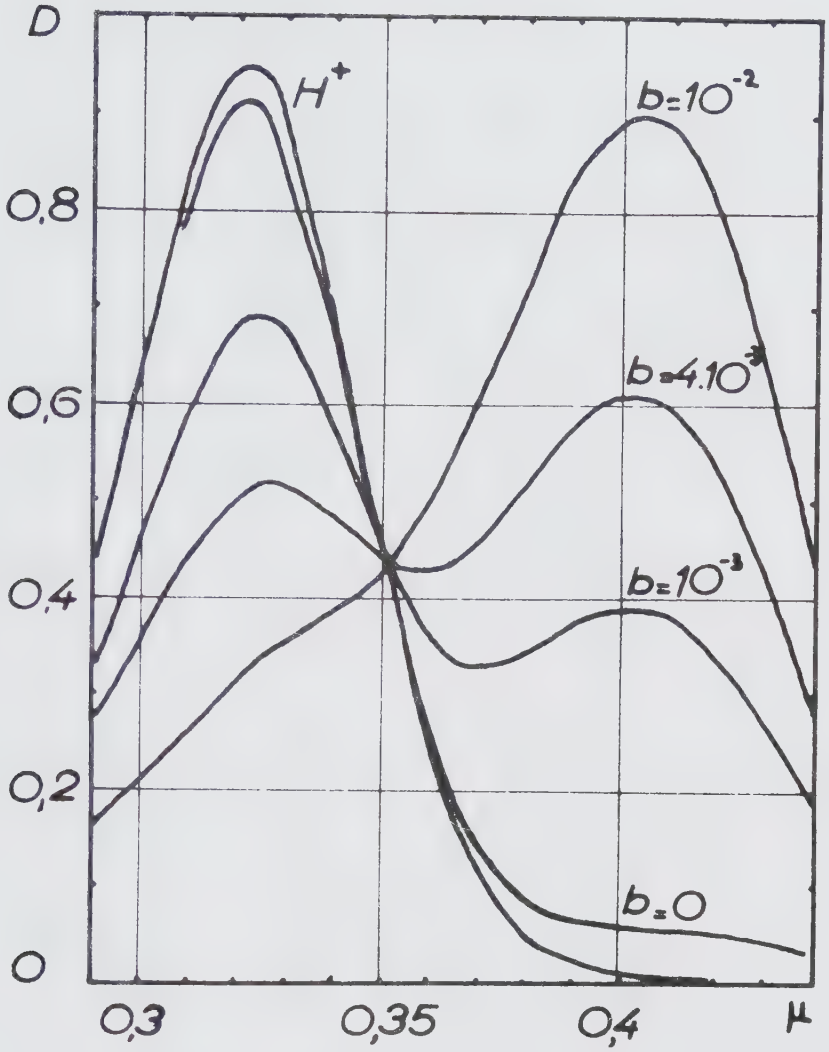
Ce schéma fait intervenir deux intermédiaires de réaction : les ions (I) et (I') dont l'existence n'a pu être jusqu'ici que postulée, à notre connaissance. Toutefois, des études antérieures effectuées par Terrier ([9]) dans les solutions concentrées de méthoxydes alcalins ont montré que la vitesse d'hydrolyse de

l'acétanilide présentait un maximum et cette propriété constitue un argument favorable à la formation de l'intermédiaire (I). L'étude spectrophotométrique de l'hydrolyse alcaline du p. nitro acétanilide nous a permis de confirmer sans ambiguité l'existence de l'intermédiaire (I) puisque les spectres d'absorption tracés au temps zéro de la cinétique s'ordonnent en faisceau isobestique lorsque l'on fait varier l'acidité du milieu dans un solvant mixte donné (fig. VII-2). Nous avons également vérifié que cette hydrolyse conduisait à la formation quantitative de p. nitroaniline aisément identifiable par son spectre, mais nous n'avons pu confirmer la formation de l'intermédiaire (I') qui, s'il existe,se trouve en quantité assez faible pour légitimer l'approximation de l'état stationnaire. Enfin, nous avons pu réfuter expérimentalement l'assertion selon laquelle l'évolution d'un système comportant plus de deux constituants ne peut donner lieu à un faisceau isobestique. Nous avons en effet enregistré les spectres d'absorption de la solution au cours de la cinétique lente et nous avons observé qu'à certaines longueurs d'onde, la densité optique était indépendante du temps. Il s'ensuit que le lieu des points isobestiques correspond au spectre du produit final (fig. VII-3).

Pour établir les calculs cinétiques, nous avons envisagé le schéma réactionnel simplifié suivant dans lequel la vitesse d'hydrolyse dépend du taux d'ionisation

$$\begin{array}{ccccccc} & & & & \overset{K}{\rightleftharpoons} & & \\ M & + & OH^- & & I & & (I) \\ a-x-y & & b & & x & & \\ \underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad} & & & & & & \\ k \downarrow & & & & & & \\ P & & (produits) & & & & \\ y & & & & & & \end{array}$$

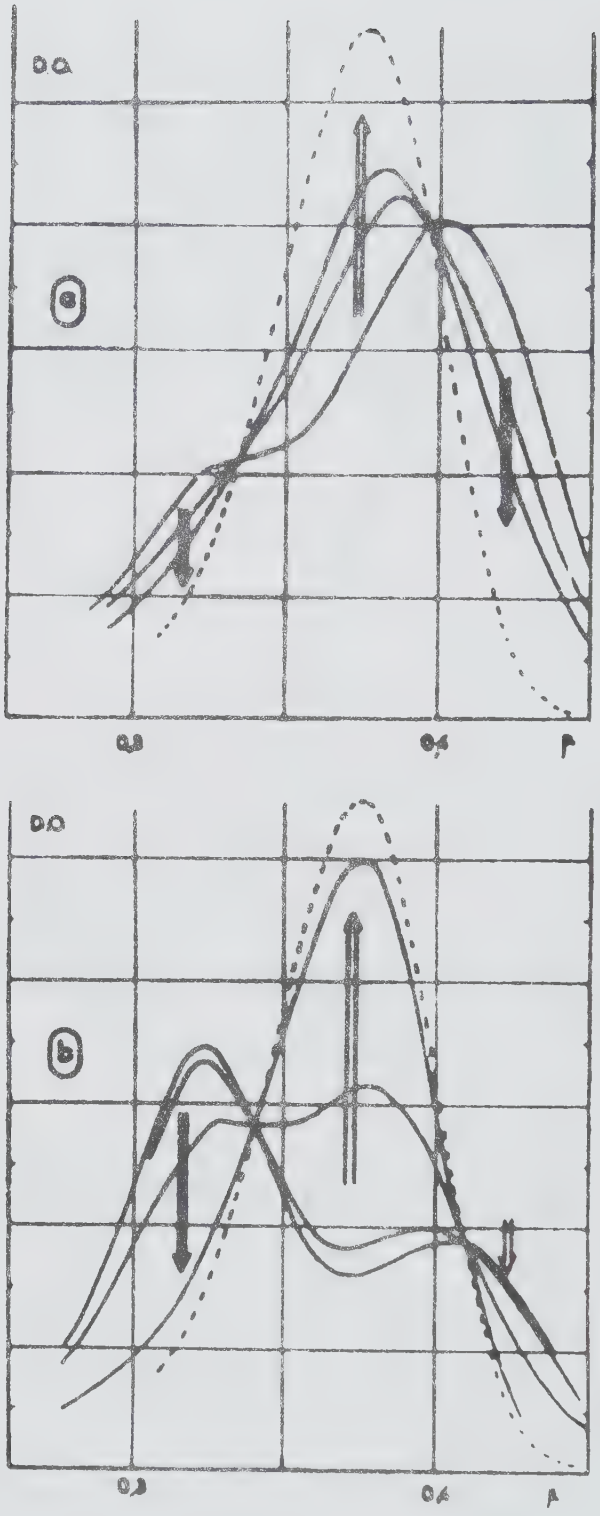
Cette vitesse peut ainsi être correlée directement aux niveaux d'alcalinité des solutions tamponnées par l'addition de $BuNH_3Cl$ ou NaOH, puisque les ions OH^- consommés ou AcO^- apparus sont en quantités trop faibles pour perturber notablement le milieu.



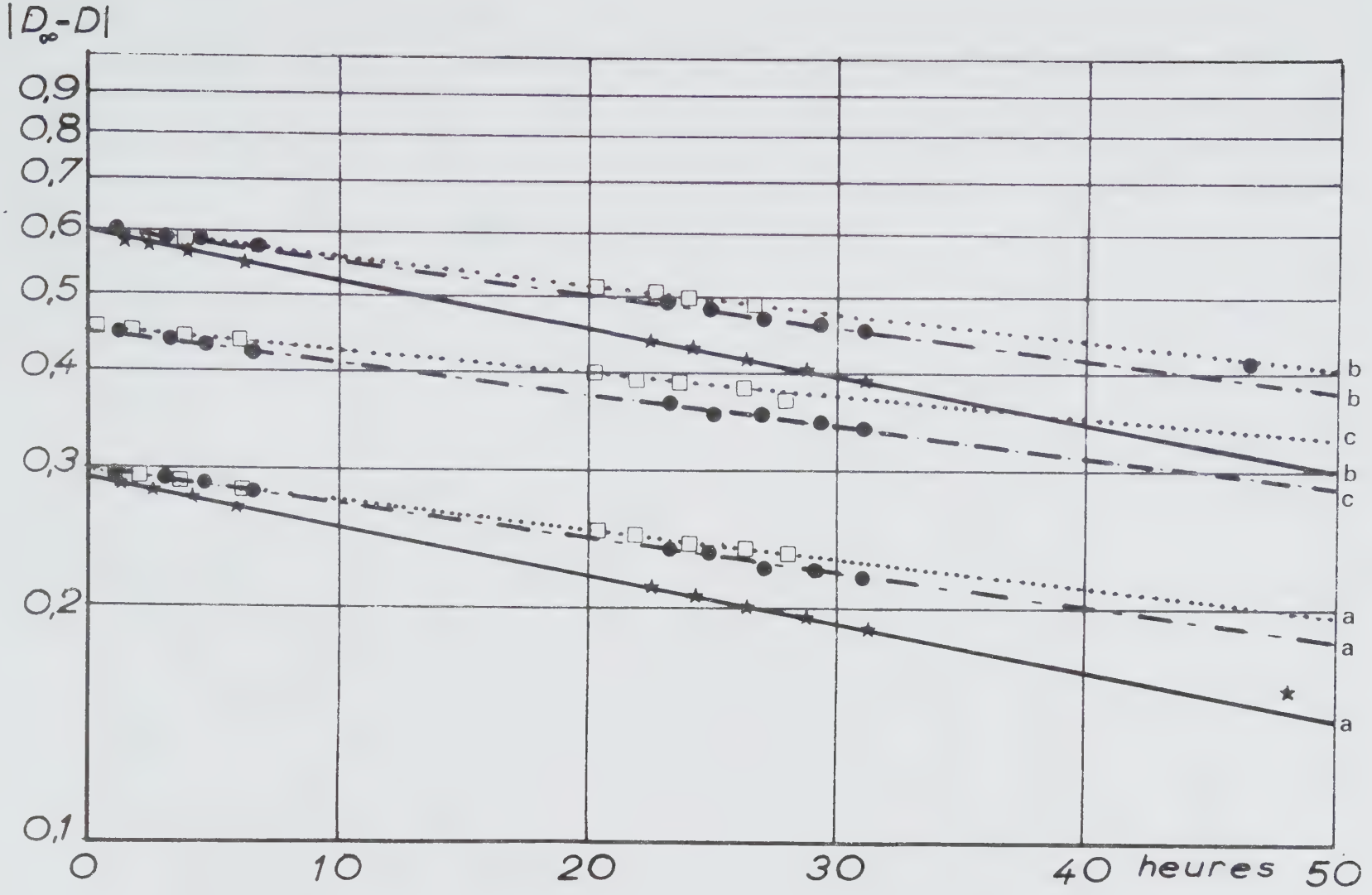
VII-2 - Spectres à temps zero

BTA : 70,5 %

[NITRO-4 ACETANILIDE]

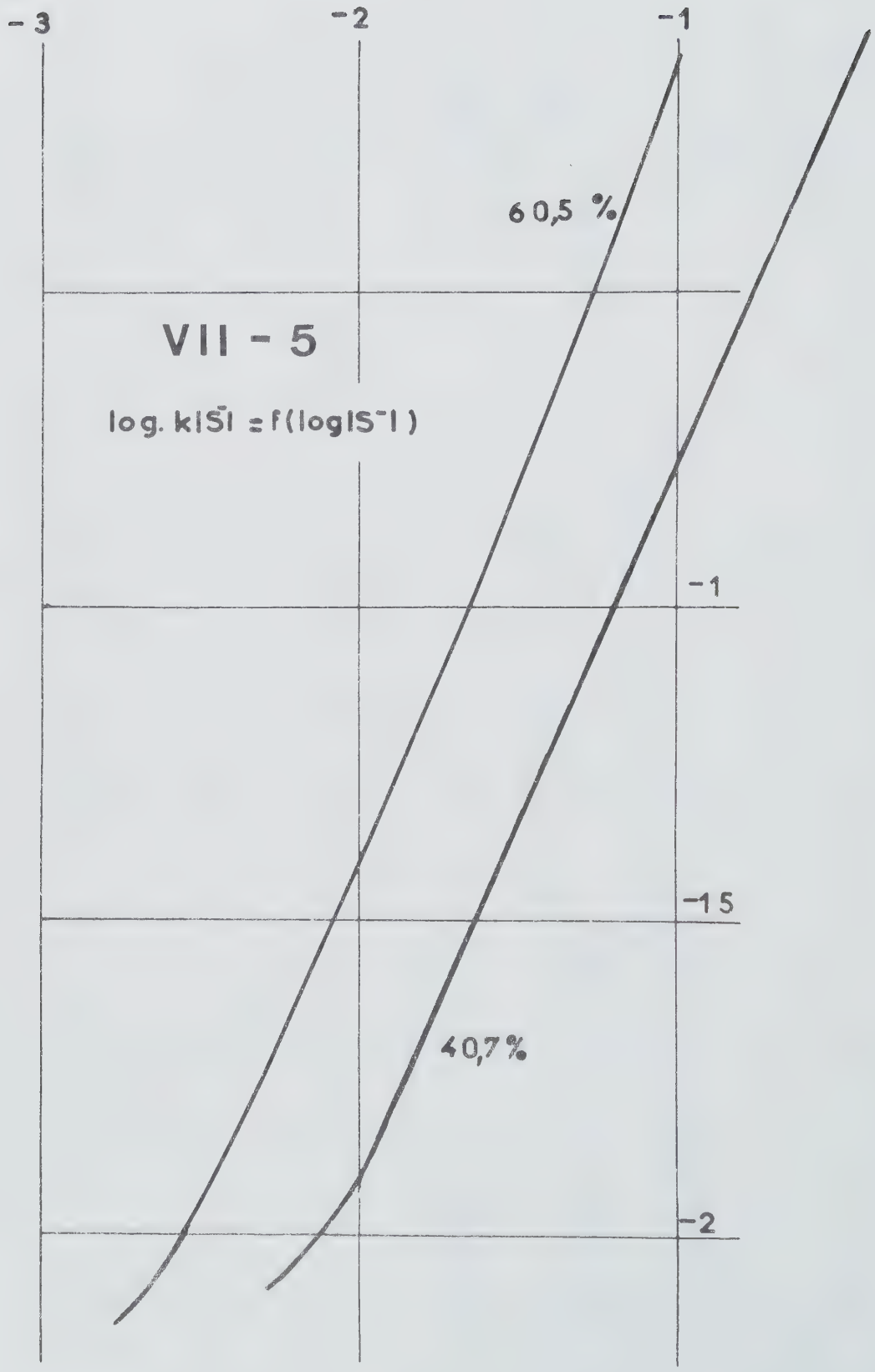


VII-3 Faisceau isobestique cinétique : Nitro-4 acétanilide dans le mélange eau BTA à 70,5% pour $[OH^-] = 4.10^{-2}$N et 4.10^{-3}N (Fig. a et b). Le maximum d'absorption à 375 mμ correspond à la nitro 4 aniline. La molecule M absorbe à 320 mμ et l'ion I a 405 mμ.



VII-4 BTA: 40,7 % . b: 10^{-2} (—★—); 4 10^{-3} (—●—); 10^{-3} (···□···)

LONGUEURS D'ONDES a) 410 b) 375 c) 320 mμ


-3
-2
-1
60,5 %
VII - 5
log. k|S| = f(log|S⁻|)
-1
-1,5
40,7 %
-2

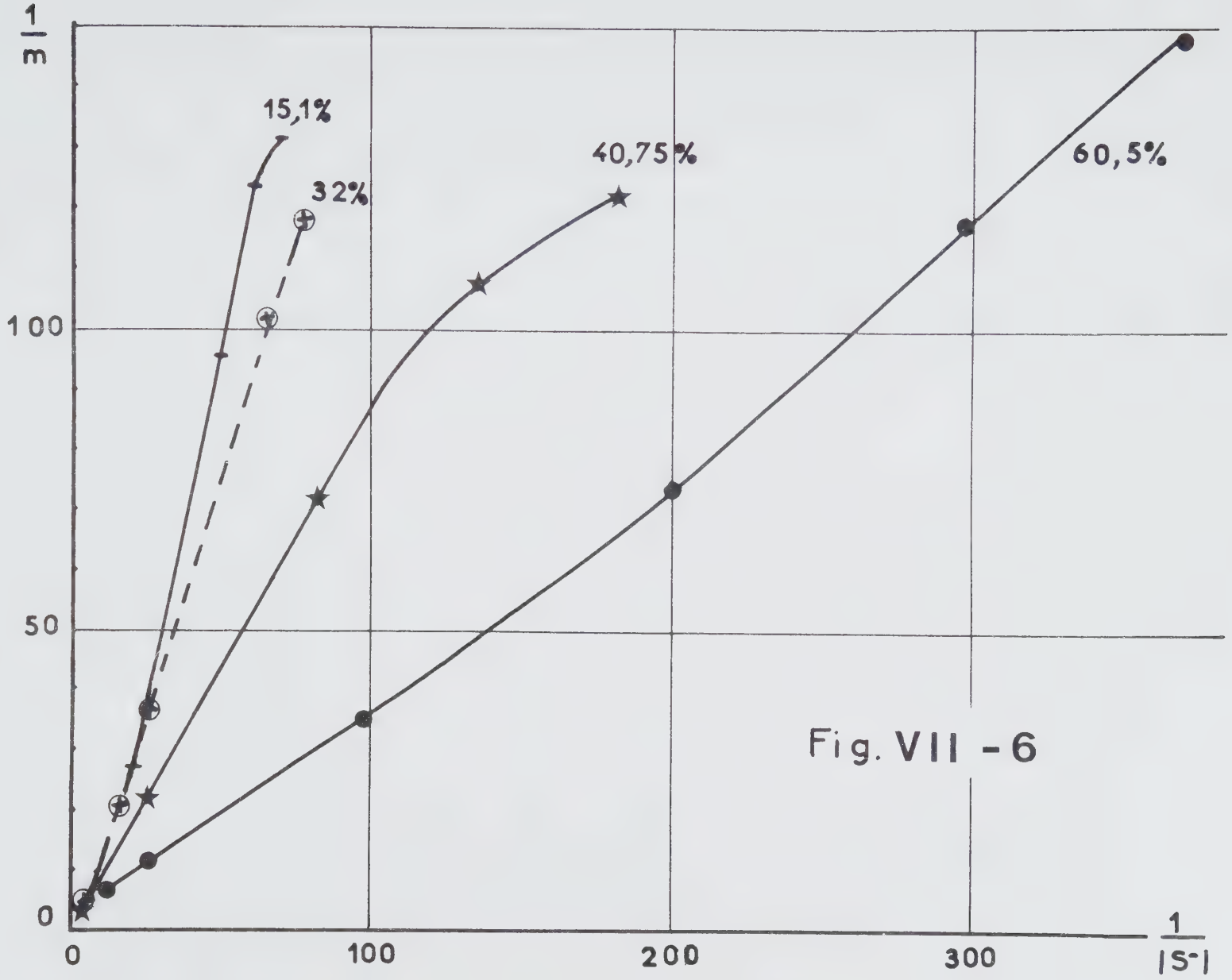


Fig. VII - 6

L'équilibre (I) est caractérisé par la constante $K = x/(a-x-y)b$ et la vitesse de formation de P est donnée par $\frac{dy}{dt} = k.b.(a-x-y)$.

Désignant par x_e la valeur initiale de x (valeur qui correspondrait à l'équilibre d'ionisation si l'hydrolyse n'avait pas lieu) et par d et d_∞ les densités optiques à l'instant t et au temps infini, il vient :

$$x = x_e \exp(-mt) \qquad y = a\{1 - \exp(-mt)\} \quad \text{avec } m = \frac{kb}{1+Kb}$$

et $$d_\infty - d = \left[(a - x_e)\,\varepsilon_M + x_e\,\varepsilon_I - a\,\varepsilon_P\right] . \exp(-mt)$$

où $\varepsilon_M, \varepsilon_I, \varepsilon_P$ représentent les coefficients d'absorption des espèces M, I, P à une longueur d'onde donnée.

Les graphes (fig. VII-4) $\log|d_\infty - d| = f(t)$ sont linéaires quelle que soit la longueur d'onde de mesure (λ_I λ_M λ_P) et la pente $\frac{-m}{2,3}$ fournit les valeurs de la constante de vitesse apparente m reportées en annexe. La grandeur m est d'ailleurs indicatrice de l'alcalinité de la solution puisque elle est liée à la concentration vraie en oxhydriles par les relations :

$$\log m + \log \frac{\varepsilon_I - \varepsilon_M}{\varepsilon_I - \varepsilon} = \log k + \log b \quad \text{et} \quad \frac{1}{m} = \frac{K}{k} + \frac{1}{kb}$$

et les graphes correspondants $\log m = f(\log b)$ et $\frac{1}{m} = f(\frac{1}{b})$ sont pratiquement linéaires, fig. VII-5 et VII-6, ce qui montre en outre la validité du calcul de b à partir du produit ionique K_s précédemment déterminé et vérifie ainsi les valeurs de K_s. Cependant la pente des droites $\log m = f(\log b)$ est supérieure à l'unité et cette propriété peut être attribuée à l'influence de la force ionique sur l'interaction entre OH^- et M. La pente des droites $\frac{1}{m} = f(\frac{1}{b})$ conduit à la mesure de la constante cinétique k dont les valeurs sont reportées en annexe. Il apparaît ainsi que la vitesse d'hydrolyse croît avec la teneur en amine.

Par ailleurs, la constante K relative à l'équilibre $M \rightleftharpoons I$ a pu être déterminée dans chaque solvant à partir de mesures spectrophotométriques à temps zéro puisque la cinétique est suffisamment lente.

La méthode de calcul utilisée est exposée en détail au chapitre VI et les valeurs de pK_a du paranitroacétanilide (liées à pK par la relation $pK = pK_s - pK_a$) sont reportées à l'annexe. La corrélation entre la grandeur pK et la vitesse d'hydrolyse log k peut ainsi être mise en évidence, et l'interprétation fait appel au prééquilibre de formation de (I'), régi par la constante K'

$$\frac{d|P|}{dt} = k' |I'| = k' K' (M).(OH^-)$$

avec

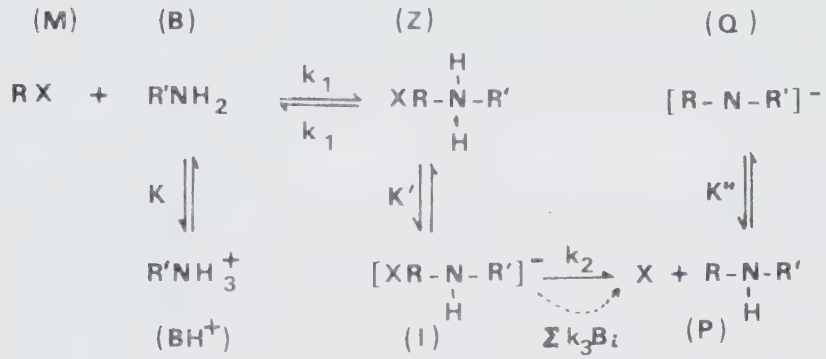
$$k = k' K' \qquad \text{et } K' = \frac{K_a}{K_s}$$

La variation de log k dans le même sens que les différences $pK_s - pK_a$ relatives aux autres indicateurs étudiés au chapitre VI rapproche le p.nitro acétanilide des autres couples acide -base mais son comportement demeure original puisque le mécanisme réactionnel fait intervenir une étape différente : la formation de l'intermédiaire (I'). Il s'ensuit que les corrélations de Hammett entre cinétique et acidité ne sont vérifiées qu'en première approximation sur l'exemple proposé mais cette étude a cependant permis de contrôler la partie principale du mécanisme réactionnel à défaut de l'existence de termes catalytiques. Elle a surtout montré la validité du calcul de la concentration vraie en oxhydriles, à partir des valeurs de produit ionique précédemment déterminées, ce calcul pouvant être étendu de façon plus générale aux valeurs de pS^+ ainsi qu'aux niveaux d'alcalinité.

2 - Mélanges eau-pyridine

L'étude cinétique précédemment réalisée dans les solvants mixtes eau-butylamine aurait pu être transposée directement aux mélanges eau-pyridine. Nous lui avons préféré un autre type de réaction chimique nécessitant également un contrôle rigoureux de l'acidité du milieu et nous avons tenté d'adapter les résultats recueillis au laboratoire sur les substitutions nucléophiles de l'aniline dans les solutions aqueuses d'alcool ou de dioxanne ([10]).

Les travaux fondamentaux de Bunnett et les nombreuses autres études signalées dans la littérature conduisent à admettre ([10]) le mécanisme suivant pour la substitution d'une amine B sur un composé aromatique M.



Un tel schéma met en jeu trois équilibres acide-base de constantes K K' K", une réaction équilibrée non instantanée de constante $k_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$, et une réaction irréversible k_2 complétée par une catalyse Σk_{3i} portant éventuellement sur l'amine elle-même. Admettant pour les intermédiaires le principe de l'état stationnaire, la vitesse de formation des produits finaux P et Q s'exprime à partir de concentrations a et b en M et B par :

$$\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{K\,K'\,k_1\,(k_2 + \Sigma k_{3i}|B_i|)\;dt}{\left(K + (H^+)\right).\left(k_{-1}(H^+) + K'(k_2 + \Sigma k_{3i}|B_i|)\right)} = \lambda\;dt$$

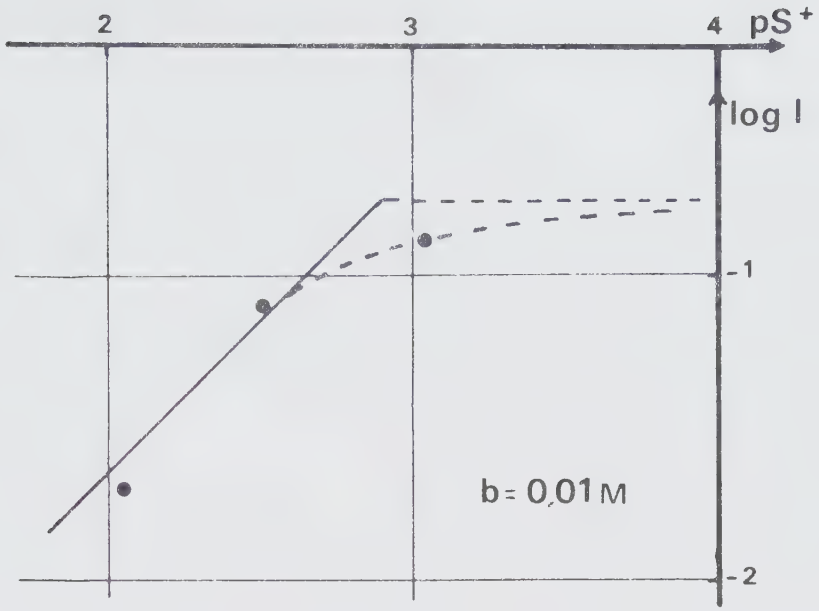
Nous avons choisi de suivre par spectrophotométrie les produits de la réaction du trinitro-2,4,6 anisole sur l'aniline, en opérant dans des conditions telles que cette réaction se trouve ramenée à un pseudo-premier ordre, c'est-à-dire, $a \ll b$ et $|H^+|$ constant, fixé par une solution tamponnée. Les expériences menées dans d'autres mélanges hydroorganiques, et en particulier dans eau-alcool montrent que la constante de vitesse apparente I est alors corrélée à λ par $I = \lambda\, b$, λ n'étant lié qu'au niveau d'alcalinité du milieu réactionnel.

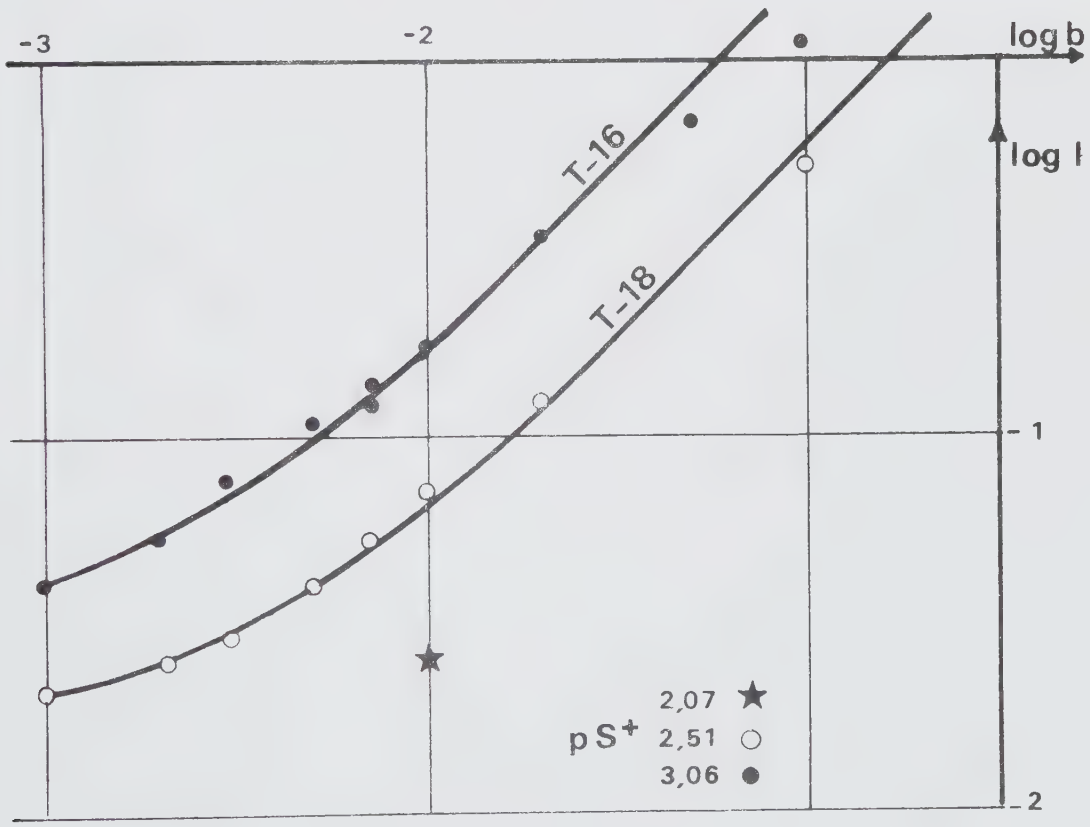
Pour des niveaux d'alcalinité élevée et des concentrations faibles en aniline, le mécanisme de la réaction doit être modifié pour tenir compte de l'attaque des ions alcoolates dont la vitesse devient prépondérante. Ces mêmes études ont montré que le graphe tracé à b constant : log I - pH se décomposait en deux demi-droites de pentes + 1 et 0, ce qui permettait, par voie de réciproque, de calibrer les solutions tampon préparées.

L'adaptation de cette étude à nos mélanges s'est heurtée à plusieurs difficultés :

- l'étendue du domaine d'acido-basicité utilisable en milieu pyridinique est relativement restreinte par rapport aux mélanges hydroalcooliques.
- les solutions tamponnées "acides" ont un niveau d'alcalinité déjà relativement élevé (en repère fH) et il est impossible d'utiliser des solutions tamponnées à base d'amine au risque de concurrencer l'action de l'aniline.
- pour une concentration fixée en aniline dans un solvant donné, la vitesse I croît avec le pH dans des conditions telles que cette vitesse ne peut plus être atteinte par spectrophotométrie classique, mais entre dans le domaine des cinétiques en flux stoppé. Cette technique n'a pu toutefois être utilisée du fait de la vitesse d'attaque du trinitranisole par la pyridine qui interdit de réaliser des solutions stock de TNA dans le solvant mixte,cette condition étant indispensable à la technique du flux stoppé qui nécessite un mélange aussi rapide et homogène que possible des deux réactifs.

Cette étude cinétique a ainsi dû être limitée, dans le seul mélange contenant 48,5% d'amine, aux solutions tamponnées acides, le milieu le plus acide qui puisse être réalisé étant le tampon aniline/anilinium. En employant les tampons phosphate $H_2PO_4^-/HPO_4^=$ et malonate, nous avons essayé de vérifier la corrélation entre I et b ($b \leq 10^{-1}$ M) en traçant les graphes log I = f(log b). Ceux-ci ne sont pas linéaires mais tendent vers des droites de pente unité pour les fortes concentrations en aniline et vers des droites de pente nulle vers les valeurs de b faibles (fig. VII - 7).





VII-7 log $I_{(mn^{-1})} = n \log b$.

$\alpha = 48,5\ \%$

Ce phénomène qui a déjà été observé dans les mélanges eau-méthanol, à des niveaux d'alcalinité plus élevés, a été attribué à l'attaque des ions méthylate ; en solution hydro-pyridinique, il peut être dû, d'une manière similaire, à l'action des ions OH^- qui existent en solution en quantité relativement importante étant donné la valeur du produit ionique.

Les études précédentes ([10]) ont montré qu'à concentration constante en aniline, les graphes représentatifs de log I = f(pH), pH variant de 6 à 12 environ, comportaient deux parties linéaires de pente 0 et 1 et la justification théorique en a été établie. Nous n'avons pu tracer un diagramme semblable puisque nous avons été limités à un domaine d'acidité particulièrement restreint et que les résultats recueillis se situent dans la zône de raccordement entre les deux parties linéaires.

Ces expériences n'ont donc pas permis de vérifier comme nous l'espérions, les niveaux d'alcalinité des différentes solutions tamponnées. Pour ce faire, nous avons eu recours à deux autres méthodes exposées ultérieurement : l'étude de l'ionisation de certains indicateurs colorés et les diagrammes potentiel pH de systèmes d'oxydo-réduction réputés simples comme les quinones. Par contre nous pouvons établir qu'un mécanisme réactionnel qui paraissait bien connu dans des solvants mixtes "inertes" comme eau-alcool ou eau-dioxanne, devient notablement plus compliqué si l'on veut l'adapter à un solvant complexant pour lequel la vitesse d'attaque concurrentielle du co-solvant organique est nettement accrue.

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE VII

1 - A. BRUYLANTS et coll. - Bull. Soc. chim. belges 1960, 69, 602 et 616
1964, 73, 753

2 - A.H. LAMBERTON et A.E. STANDAGE - J. chem. Soc., 1960, p. 2957.

3 - M.L. BENDER et R.J. THOMAS - J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 4183.

4 - M.L. BENDER et H.A. HECK - J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 1211.

5 - S.S. BIECHLER et R.W. TAFT Jr. - J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 4927.

6 - S.O. ERIKSSON et C. HOLST - Acta chem. scand., 1966, 20, 1892.

7 - S.O. ERIKSSON - Acta chem. scand., 1968, 22, 892 et 2773.

8 - R. GABORIAUD et J.L. BRISSET - J. chem. Phys. 1970, 67, 1715.

9 - F. TERRIER - Communication personnelle

10 - J. LELIEVRE - R. GABORIAUD et R. SCHAAL - C.R. Acad. Sci. 1971, 272C, 1780.

3ème PARTIE.

VIII - OXYDOREDUCTION

I - GENERALITES

Les niveaux d'acidité réalisés dans les solutions aqueuses d'amines ont trouvé application et vérification dans l'étude de cinétique chimique exposée au chapitre VII et dans celle d'indicateurs développée au chapitre VI. Nous avons entrepris d'utiliser les résultats acquis pour suivre le comportement électrochimique de corps organiques et inorganiques dans ces milieux, mais nous avons limité notre investigation aux mélanges eau-pyridine qui offrent des possibilités plus étendues que les autres solutions aqueuses d'amine du fait du domaine d'acido-basicité utilisable. En outre, ces milieux ont été explorés moins systématiquement que les solvants mixtes eau-hydrazine ([1,2]) ou eau-éthylène-diamine ([3]).

Nous avons fait appel à la technique polarographique classique à 3 électrodes, dont les détails expérimentaux sont reportés en annexe ; nous rappellerons brièvement les expressions des courbes intensité - potentiel qui conduisent immédiatement aux critères de réversibilité que nous avons vérifié sur les différents exemples étudiés.

II - Equations des courbes voltampérométriques

Deux cas sont à envisager, suivant que le système rédox considéré est indépendant ou non de l'acidité du milieu dans un solvant S donné. Le premier cas, qui peut être considéré comme un cas particulier du second, est illustré par l'étude voltampérométrique du couple ferrocène/ferricinium, que Strehlow ([4]) a proposé comme couple de référence indépendant du solvant. Nous avons vérifié que ce système n'était pas affecté par l'acidité du milieu, dans un solvant S donné, sauf phénomène de précipitation. Le second cas décrit le comportement de cations métalliques ou d'espèces organiques, telles que des quinones, et plusieurs situations peuvent se présenter.

III - Réduction d'un cation métallique solvaté en métal soluble dans le mercure

Si l'équilibre

$$M^{n+} + ne^- \rightleftarrows M\,(Hg)$$

entre un cation métallique solvaté et la forme réduite amalgamée est atteint rapidement dans un solvant S donné, il est régi par l'équation de NERNST

$$E = {}^{S}E^{0} - \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \frac{\gamma_a \cdot C_a^{0}}{a^{0}\,(Hg) \cdot \gamma_s \cdot C_s^{0}}$$

dans laquelle ${}^{S}E^{0}$ désigne le potentiel standard dans S de la réaction (à l'énergie libre de dissolution du métal dans le mercure près), C_a^{0} et C_s^{0} les concentrations molaires du métal dans l'amalgame et de l'ion en solution, γ_a et γ_s les coefficients d'activité correspondants, et $a^{0}(Hg)$ l'activité du mercure dans l'amalgame au niveau de la goutte, cette dernière grandeur étant pratiquement égale à l'unité. Le développement classique ([5]) de ce calcul conduit à la relation

$$E = {}^{S}E^{0} - \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \left| \frac{-\gamma_a}{\gamma_s} \cdot \frac{k_s}{k_a} \right| - \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \frac{i}{i_d - i}$$

où k_s et k_a sont donnés par la relation d'ILKOVIC et tiennent compte des coefficients de diffusion de l'ion et du métal en solution respectivement dans S et dans le mercure ; i l'intensité du courant de valeur limite i_d. Le critère usuel de réversibilité est alors traduit par la linéarité des graphes

$E = f(\operatorname{Log} \frac{i}{i_d - i})$. Le potentiel de demi-vague $E^{1}/_{2}$, obtenu pour $i = \frac{1}{2} i_d$

$$E^{1}/_{2} = {}^{S}E^{0} - \frac{RT}{nF} \operatorname{Log} \left| \frac{-\gamma_a}{\gamma_s} \cdot \frac{k_s}{k_a} \right|$$

prend une forme simplifiée dans un grand nombre de travaux où est admise l'approximation que nous avons également retenue :

$$\gamma_a \simeq \gamma_s \qquad \text{et} \quad |k_s| \simeq |k_a|$$

Le cuivre constitue un exemple de cette catégorie de composés alors que le zinc est rattaché au groupe des éléments ne donnant pas d'amalgames ([6]), comme le nickel, du fait semble-t-il, de la modification de l'électrocapillarité du mercure en présence de pyridine.

112 - Réduction d'un cation métallique solvaté en espèce insoluble dans le mercure et dans le solvant

Dans le cas où l'espèce formée au cours de la réduction de l'ion métallique est insoluble dans le mercure et dans le solvant, l'équation de NERNST se trouve modifiée puisque l'on admet que l'activité de cette espèce est indépendante du courant

$$E = {}^{S}E^{0}\ (M) - \frac{RT}{nF}\ \mathrm{Log}\ \frac{1}{\gamma_s\ C^{0}_{s}}$$

($^{S}E^{0}$ (M) désigne le potentiel standard de la réduction, dans S, de l'élément métallique ionisé à l'état solide). Cette expression peut prendre d'autres formes, ainsi que le potentiel de demi-vague obtenu pour $i = \frac{1}{2}\ i_d$.

$$E = {}^{S}E^{0}\ (M) - \frac{RT}{nF}\ \mathrm{Log}\ \frac{k_s}{\gamma_s} + \frac{RT}{nF}\ \mathrm{Log}\ (i_d - i)$$

$$E = E^{1}/_{2} - \frac{RT}{nF}\ \mathrm{Log}\ \frac{i_d}{2} + \frac{RT}{nF}\ \mathrm{Log}\ (i_d - i)$$

$$E^{1}/_{2} = {}^{S}E^{0}\ (M) - \frac{RT}{nF}\ \mathrm{Log}\ \frac{k_s}{\gamma_s} + \frac{RT}{nF}\ \mathrm{Log}\ \frac{i_d}{2}$$

$$E^{1}/_{2} = {}^{S}E^{0}\ (M) + \frac{RT}{nF}\ \mathrm{Log}\ \frac{\gamma_s}{2} + \frac{RT}{nF}\ \mathrm{Log}\ C_s$$

L'accord entre les expressions théoriques ainsi établies et les résultats expérimentaux demeure cependant faible ([5]) à quelques exceptions près.

113 - Equilibre réversible entre formes oxydées et réduites en solution

La troisième catégorie de processus réversibles correspond au cas où les espèces oxydées et réduites sont en équilibre en solution. L'illustration est constituée par la réduction de complexes métalliques à un degré d'oxydation inférieur, et par la réduction de corps organiques accompagnée de consommation

de protons. L'équilibre quinone/hydroquinone correspond en particulier au schéma :

$$Ox + mH^+ + ne^- \rightleftarrows Réd.$$

lorsqu'on introduit en solution des quantités notables de chaque espèce, c'est-à-dire lorsqu'on réalise une électrode à quinhydrone ou à chloranile ; les courbes voltampérométriques correspondantes présentent des vagues de hauteurs égales en oxydation et en réduction et elles vérifient l'équation :

$$E = E^1/_2 - \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{i - (i_d)_a}{(i_d)_c - i}$$

Si par contre, on opère en l'absence de l'un des constituants du couple - par exemple réduction d'une quinone, avec $C_s(QH_2) = 0$ - l'expression de l'indicatrice prend une forme simplifiée :

$$E = E^1/_2 - \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{i}{i_d - i}$$

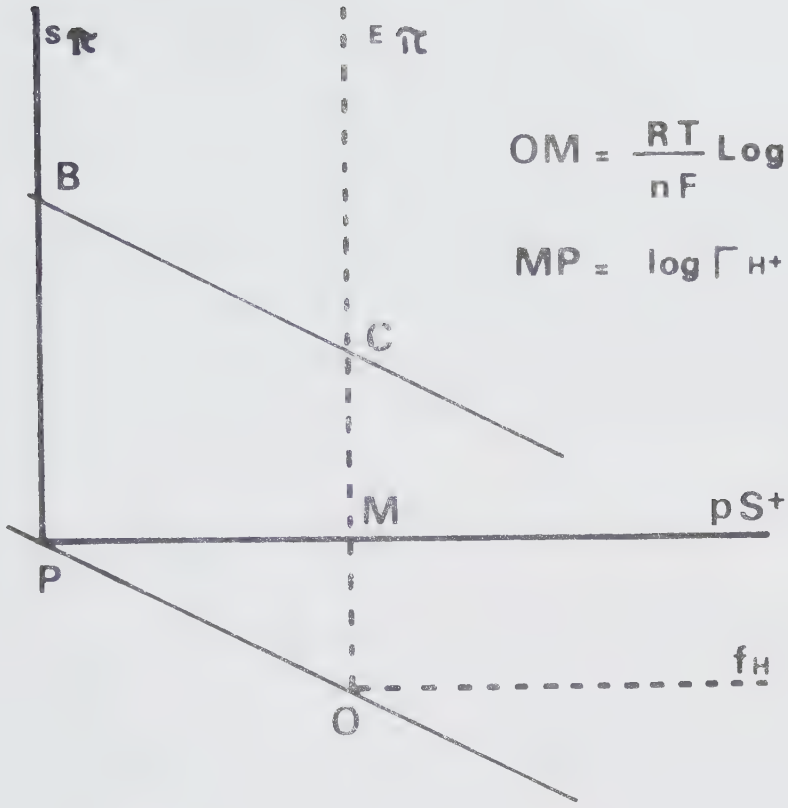
La réduction d'un corps organique mettant généralement en jeu autant d'électrons que de protons, n et m sont égaux et le potentiel de demi-vague fait intervenir l'acidité du milieu :

$$E^1/_2 = {}^sE^0 - \frac{RT}{nF} \text{Log} \left| \frac{-k_{Ox}}{k_{red}} \right| + \frac{m\,RT}{nF} \text{Log}\, a(H^+)$$

Ces expressions présentent une similitude formelle avec le cas examiné en III : l'analogie est cependant limitée par la présence d'un terme en Log $a(H^+)$, qui indique que le potentiel de demi-vague varie avec l'acidité, et par la signification différente des coefficients k relatifs aux espèces Ox et Réd toutes deux en solution.

12 - Repérage des potentiels

Dans les différentes expressions du potentiel $E = f(i)$ que nous venons de rappeler dans les paragraphes III - 112 - 113 figure le potentiel standard ${}^sE^0$ du couple considéré, dans le solvant S. L'évaluation de cette grandeur "interne" par rapport à une référence interne propre au solvant S, ou par rapport à une référence "absolue" en milieu aqueux,



$$OM = \frac{RT}{nF} \text{Log} \Gamma_{H^+}$$

$$MP = \log \Gamma_{H^+}$$

a

VIII - 1

b

origine potentiel \ origine acidité	ENH, eau $f_H = O$	ENH, S $pS^+ = O$
ENH, eau $^{E}\pi^{O} = O$	$^{E}\pi$	$^{E}_{S}\pi$
ENH, S $^{S}\pi^{O} = O$	$^{S}_{E}\pi$	$^{S}\pi$

pose sous une autre forme le problème de la corrélation entre deux échelles de potentiel (ou d'acidité) que nous avons développé dans les chapitres antérieurs. La discussion qui est abordée à propos des propriétés acido-basiques de nos solvants demeure valable et s'adapte sans difficulté au domaine où le couple rédox est indépendant de l'acidité du milieu. Lorsque le système rédox dépend du pH, comme les quinones, il est nécessaire de fixer des conditions particulières pour le caractériser, et l'on évalue le potentiel d'équilibre dans le solvant S à $(S^+) = 1$. Ce potentiel standard est exprimé par rapport à l'ENH dans le solvant ou dans l'eau, et suppose le calibrage correct des mélanges tampons employés.

Le potentiel standard - qui met en jeu les variables potentiel et acidité - peut ainsi être repéré dans deux systèmes homogènes (fig. VIII-1a)

* le système interne au solvant S, caractérisé par une échelle de potentiel ${}^{S}\pi$, d'origine ${}^{S}\pi^0(S^+) = 0$ correspondant à l'ENH dans S, et une échelle pS^+ déjà définie au chapitre II et d'origine $(S^+) = 1$.
* le système "absolu", repéré par rapport à l'ENH dans l'eau = l'échelle des potentiels est notée ${}^{E}\pi$ et l'échelle d'acidité f_H.

Le passage d'une référence à l'autre s'opère par les relations

$$ {}^{S}\pi^0 (S^+) = {}^{E}\pi^0 (S^+) + \frac{RT}{F} \text{Log } \Gamma(H^+) $$

$$ pS^+ = f_H - \log \Gamma(H^+) $$

qui traduisent que le lieu de l'origine P du système interne est une droite passant par l'origine du repère "absolu", et de pente $-\frac{2,3\ RT}{F}$.

Il est à noter que dans le cas de systèmes rédox mettant en jeu autant d'électrons que de protons - comme par exemple les couples Q/QH_2 - le problème de détermination du potentiel standard prend une forme simplifiée. Le potentiel varie alors à raison de $\frac{2,3\ RT}{F}$ Volts par unité pH, c'est-à-dire qu'il est situé sur la droite BC parallèle à la droite OP qui joint les origines des référenciels (fig. VIII-1a). La valeur du potentiel standard est alors la même, exprimée

en ${}^{S}\pi$ ou en ${}^{E}\pi$ et

$$\overline{PB} = {}^{S}\pi^{0}(Q/QH_2) = \overline{OC} = {}^{E}\pi^{0}(Q/QH_2)$$

Cette relation, très importante, indique que la détermination du potentiel standard de composés mettant en jeu autant de protons que d'électrons, n'introduit pas d'hypothèse extrathermodynamique. Ce cas est illustré par l'étude des systèmes réversibles quinone/hydroquinone, tandis que le cas plus général où l'échange d'électrons ne s'accompagne pas de la mise en jeu d'un nombre égal de protons, est examiné en détail avec les cations métalliques ou le couple ferrocène/ferricinium.

Pour des raisons de commodité, on peut parfois avoir recours à des référenciels hybrides, et deux solutions peuvent être envisagées a priori ; elles sont résumées sur la figure VIII - Ib. Le potentiel standard ${}^{S}_{E}\pi^{0}$ signifie que la mesure de potentiel est repérée par rapport à l'ENH dans S pour une acidité qui correspond à $f_H = 0$. D'une manière analogue, la notation ${}^{E}_{S}\pi^{0}$ correspond à une valeur de potentiel repérée par rapport à l'ENH aqueuse, pour une acidité telle que $pS^{+} = 0$; l'emploi de ce système référenciel a été plus largement répandu que celui de ${}^{S}_{E}\pi^{0}$ que nous n'avons mentionné que pour mémoire.

Dans tous les milieux étudiés, la mesure des potentiels a été effectuée au moyen de la pile (R)

(R) Référence | R_i, T_j dans S | Indicatrice

La référence utilisée est une électrode composite, dont le potentiel est parfaitement reproductible,

(calomel, KCl sat. aqueux, KCl sat. dans S)

R_i désigne les espèces électroactives et T_j les tampons qui ont été définis au chapitre V comme éléments de la chaîne galvanique (D)

(D) Pt, H_2 (1 atm.) | T_j dans S | Référence

L'association des piles (D) et (R) conduit, pour un même tampon T_j à la même concentration, à une nouvelle pile :

Pt, H_2 1 atm.	R_j, T_j dans S	Indicatrice

dont la f.e.m. ${}^{S}E(R) + {}^{S}E(D)$ caractérise le couple rédox R_i par rapport à l'ENH dans le milieu S. On déduit la relation

$$ {}^{S}\pi^{0}\ (Q/QH_2) = {}^{E}\pi^{0}(Q/QH_2) = {}^{S}E(R) + {}^{S}E(D) $$

qui est bien vérifiéeexpérimentalement.

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE VIII- 1ère partie

1 - D. BAUER - Bull. Soc. chim. 1966, 2631 - 1967, 944.

2 - J.C. GOUDEAU - G. BERTHON - M. CAMPS et M.L. BERNARD, Electrochim.Acta 1968,13,309

3 - J.C. TOULLER - M. GRALL - M. BIGOIS et B. TREMILLON - Bull. Soc. chim. 1965, 1853.

4 - H. STREHLOW dans "The Chemistry of non aqueous Solvents" par J.J. Lagowsky, Academic Press, New York 1966, p. 129.

5 - L. MEITES - Polarographic Techniques - Interscience Publ. - J. Wiley & Sons Ed. New York 1967, p. 203.

6 - voir référence 5 et p. 196 op. cit.

2 - ETUDE POLAROGRAPHIQUE DE LA REDUCTION DE QUINONES EN MILIEU HYDRO-PYRIDINIQUE

Un nombre considérable de travaux porte sur les systèmes rédox du type quinone/hydroquinone, couvrant les domaines très divers de la cinétique chimique, de la photochimie ou de l'électrochimie et la bibliographie complète dépasse le cadre de cette étude. Parmi les publications traitant de l'aspect électrochimique du problème, une part importante concerne les solvants purs, aqueux ou anhydres, mais les mélanges de solvants n'ont guère été examinés, à l'exception des solutions hydroalcooliques, et encore rares sont les investigations systématiques où l'acidité du milieu a été fixée avec précision. Comparativement, les solutions aqueuses de pyridine ont été peu explorées ; nous avons entrepris cette étude dans le dessein de vérifier les échelles d'acidité précédemment établies dans ces mélanges, à l'aide de solutions tamponnées, et de préciser le comportement de couples rédox réputés simples, dans une suite de solvants de composition variable.

De manière à pouvoir disposer de renseignements relatifs à des produits de familles différentes, notre choix s'est fixé sur des p.quinones substituées et sur l'azobenzène, ce dernier produit ayant montré un comportement sensiblement différent dans les mélanges eau-DMSO. Dans un premier temps, nous avons étudié la réduction de la duroquinone (tétraméthyl p. benzoquinone) de manière à s'affranchir des réactions parasites qui affectent les quinones non substituées en α des groupes fonctionnels ; nos résultats complètent les travaux déjà anciens de Geake et Lemon ([1]) et ceux de Michaelis et coll. ([2]) qui avaient étudié ce même système à 30°C dans des solutions tamponnées contenant 20-30% de pyridine en volume à l'aide de méthodes potentiométriques et magnétométriques. D'autres systèmes quinoniques substitués en α ont également été examinés en complément. Nous avons ensuite tenté de

prolonger cette étude sur des quinones non substituées en α, et d'étendre ainsi aux solutions hydroorganiques les résultats acquis dans la pyridine pure par Gupta ([11]) et par Elving et coll. ([3]).

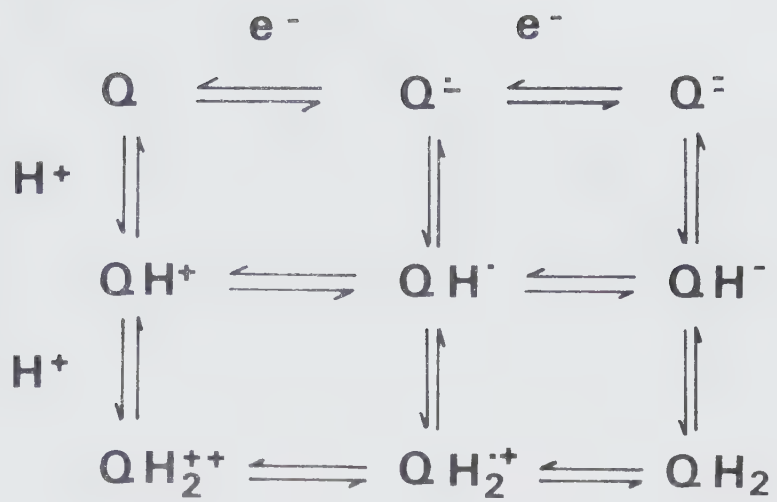
Ce travail étant axé sur l'étude des propriétés du solvant et accessoirement sur celle des mécanismes des réactions chimiques ou électrochimiques, nous avons réservé à une investigation ultérieure l'emploi de techniques électrochimiques et cinétiques rapides, de RMN, de RPE, nous limitant dans un premier temps à une étude polarographique. Il s'ensuit que nous ne pouvons apporter que des renseignements partiels sur le mécanisme d'oxydoréduction et d'échange de protons (fig. VIII 2a) qui a été rappelé par Manning ([4]) ou par Cauquis ([5]) à la suite d'études en milieux anhydres et qui apparaît comme une généralisation du schéma réactionnel proposé par Vetter ([6]) pour la réduction en milieu aqueux de la p. benzoquinone. Ce schéma réactionnel se traduit par le diagramme potentiel - pH théorique représenté fig. VIII - 2b dans le cas où l'espèce radical anion protoné $QH^{\bullet}$ serait stable ; les espèces QH^{+}, $QH_2^{\bullet+}$, $QH_2^{\bullet+}$ n'ayant guère de chance d'exister en solvant peu acide.

21 - Réduction de quinones substituées

Le représentant le plus simple de cette catégorie de produits est la tétraméthyl p.benzoquinone (duroquinone) notée (Q_1) mais nous avons étendu l'étude à l'anthraquinone (Q_2) et à la naphtacène-9,10 quinone (Q_3) ainsi qu'à deux autres composés ne possédant pas une structure paraquinonique : la phénanthrène-9,10 quinone (Q_4) et la naphtacène-9,11 quinone (Q_5) (cf.fig. VIII-3). La tétrachloro parabenzoquinone, qui pouvait également convenir a priori, puisque l'électrode à chloranile fonctionne réversiblement dans de nombreux milieux, n'a pas donné les résultats escomptés du fait de réactions parasites que nous examinerons dans la section 22 de ce chapitre.

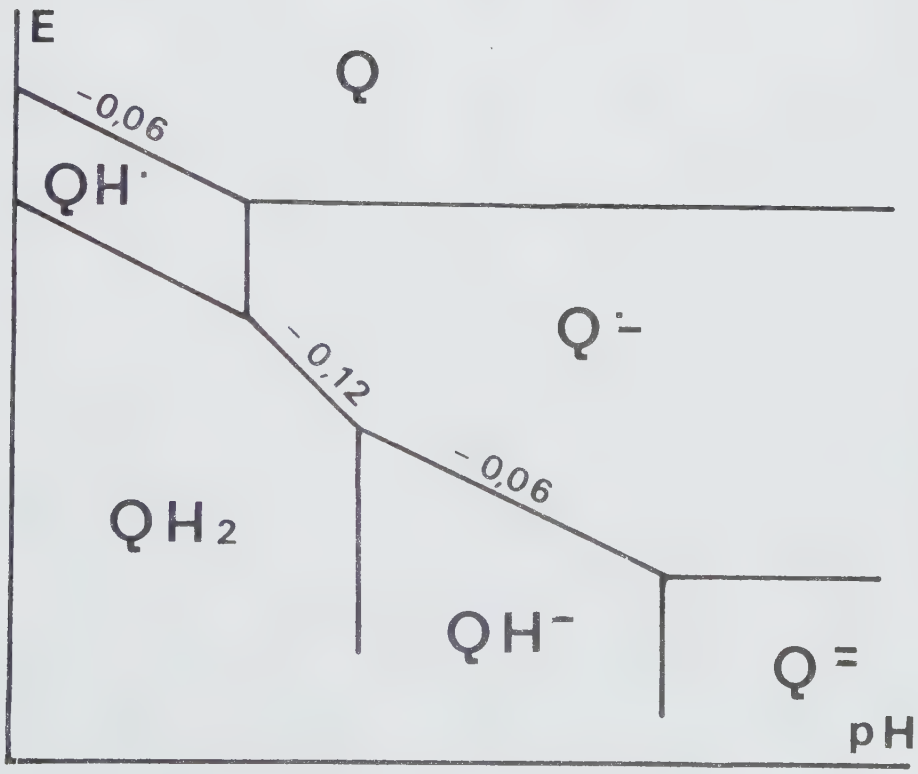
La courbe polarographique correspondant à la réduction des quinones selon

$$Q + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftarrows QH_2$$

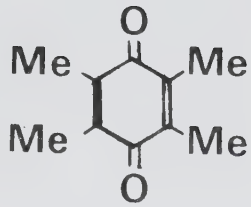


VIII-2a

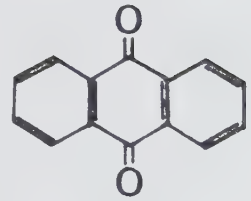
VIII-2b



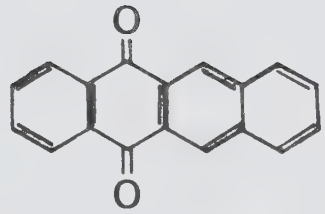
Q 1 Duroquinone



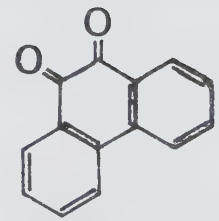
Q 2 Anthraquinone



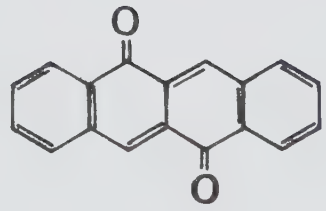
Q 3 Naphtacène -9,10 quinone



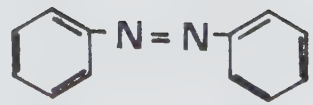
Q 4 Phénanthrène-9,10 quinone

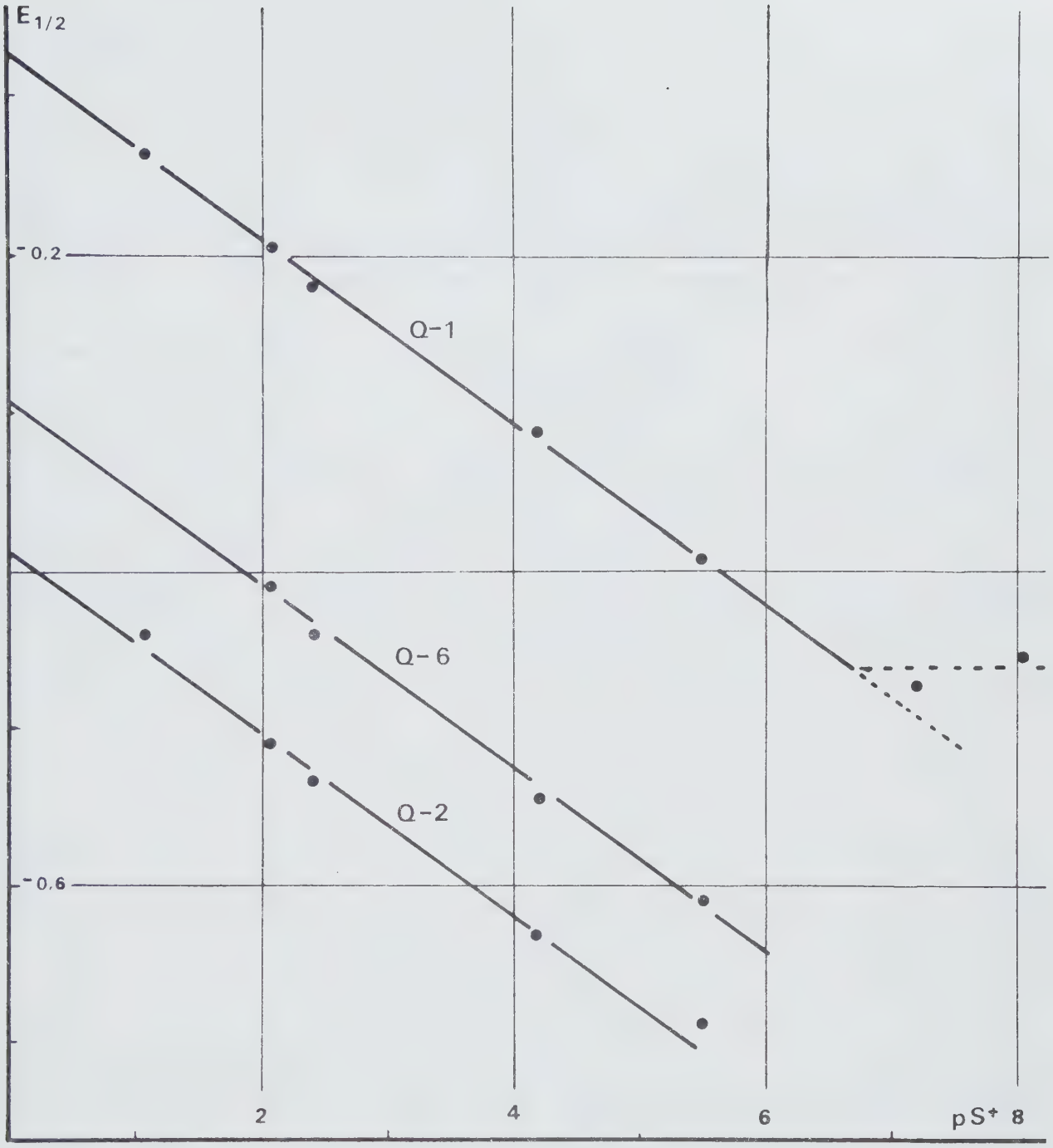


Q 5 Naphtacène-9,11 quinone

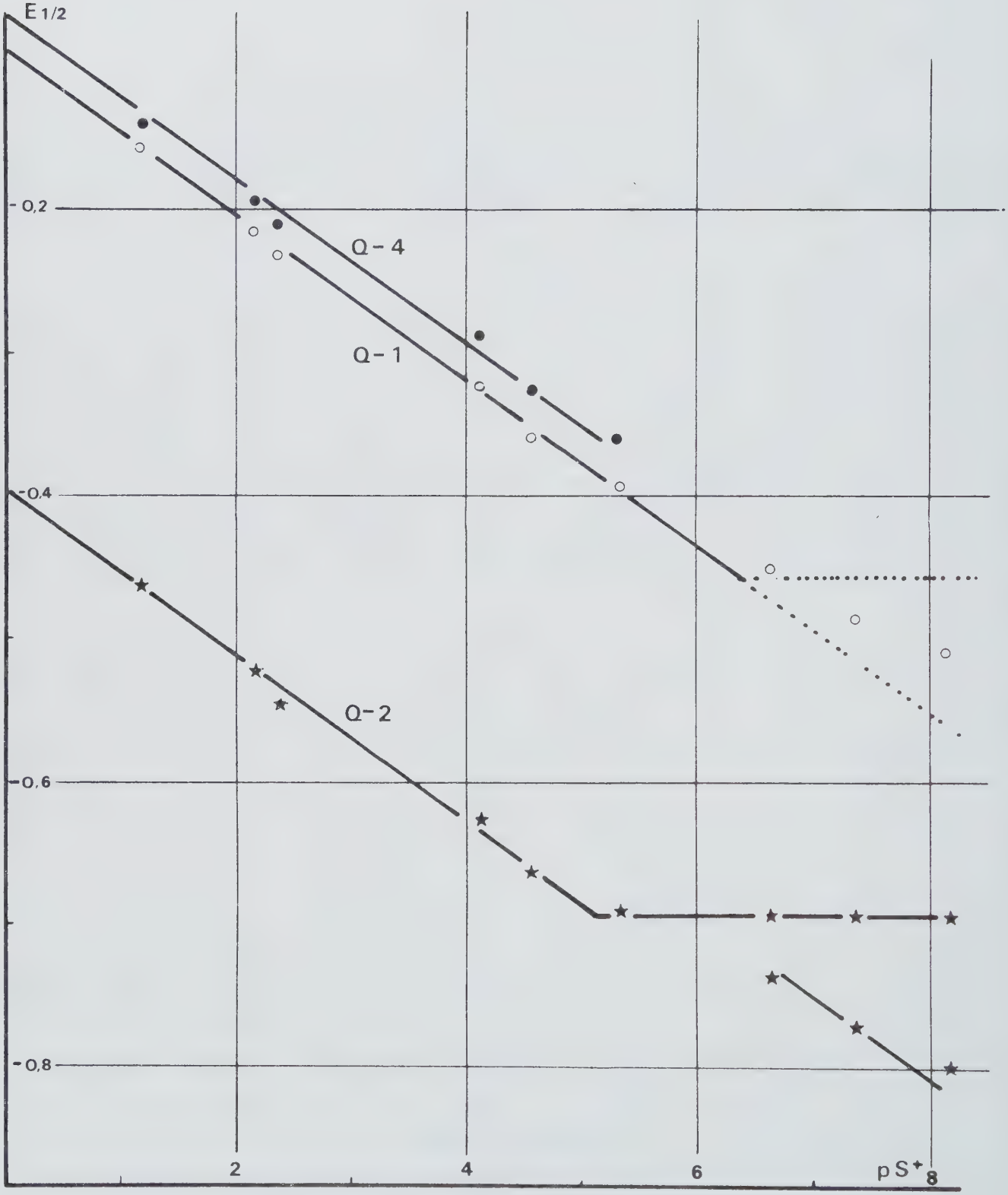


Q 6 Azobenzene

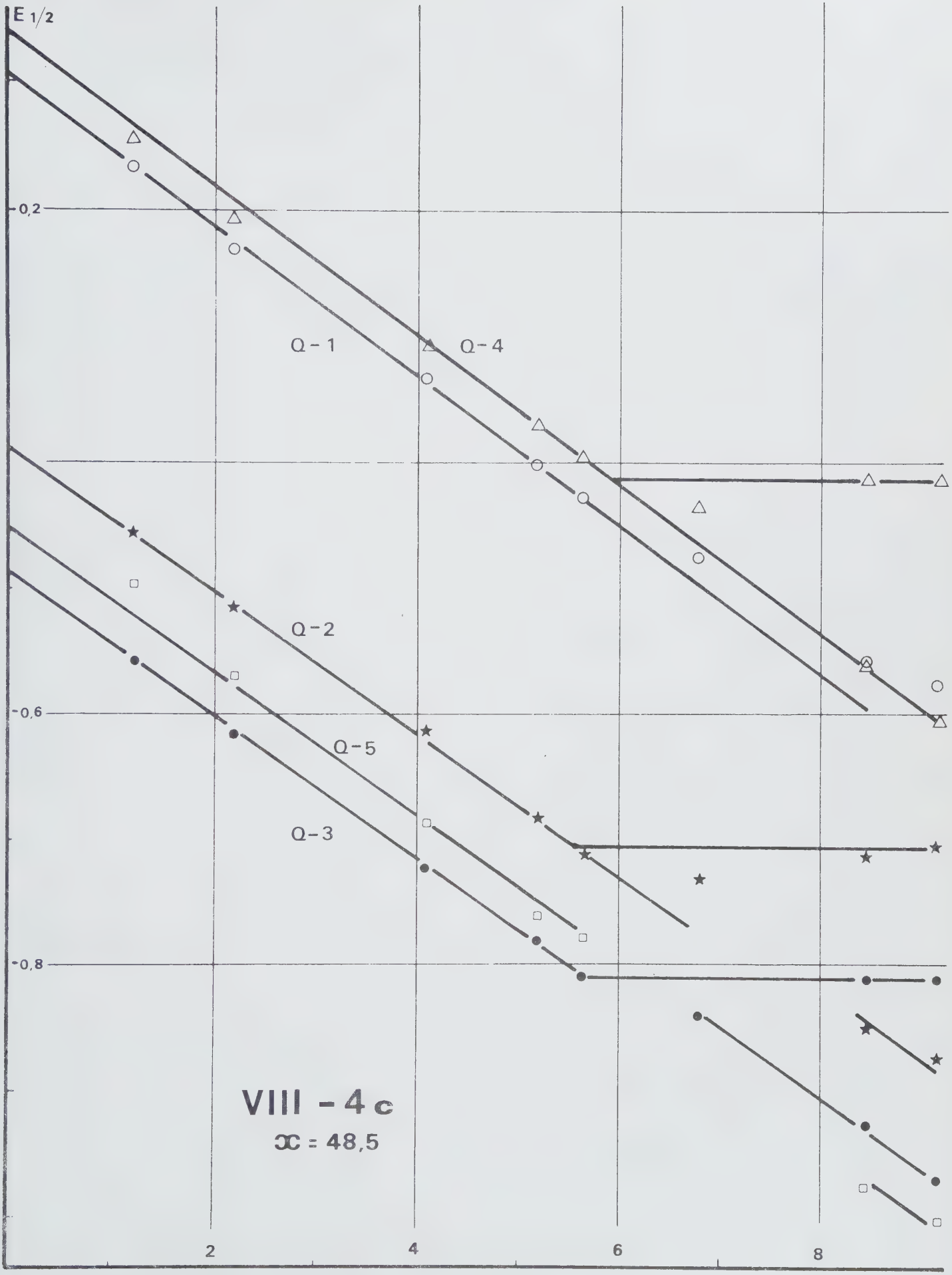


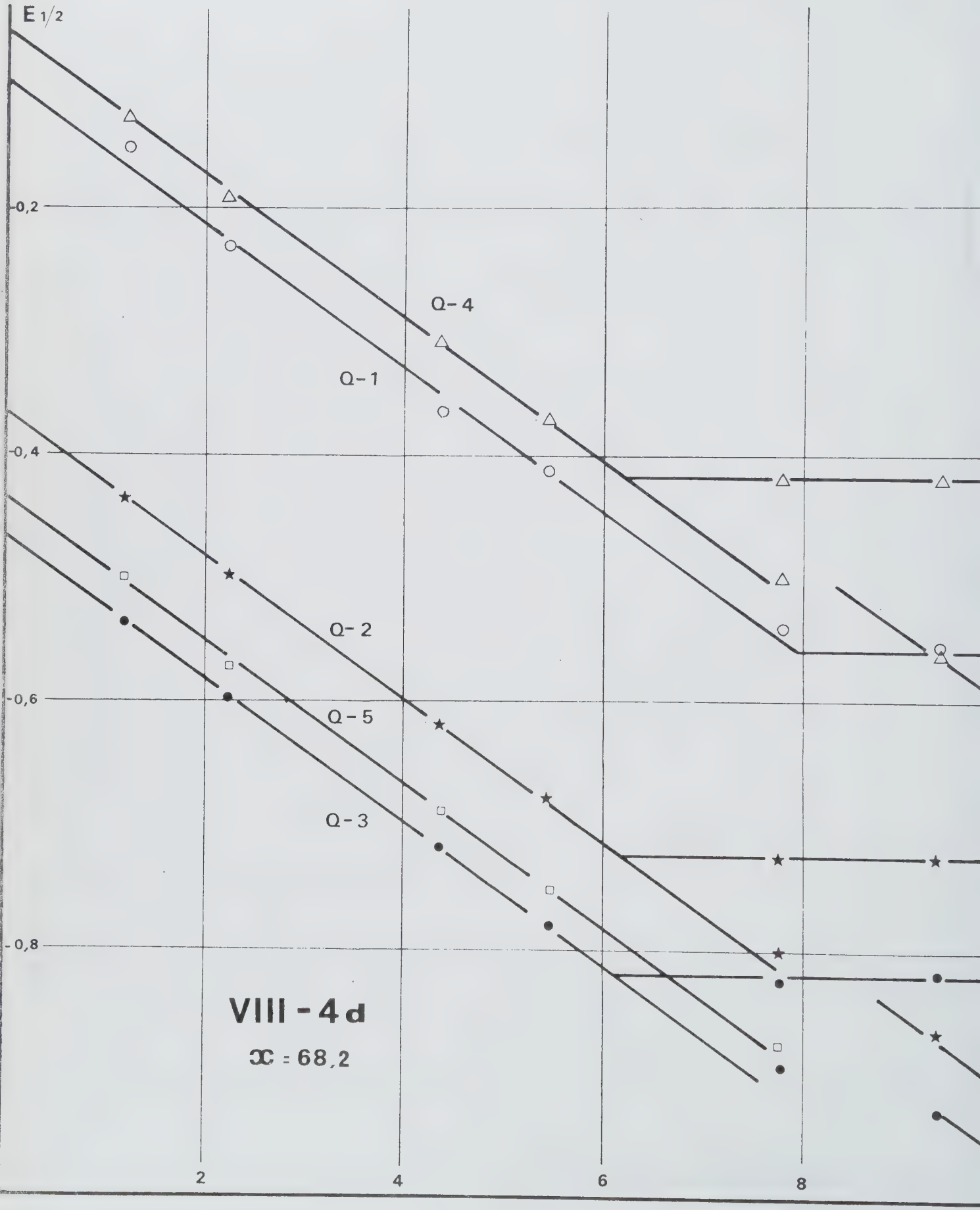


VIII - 4 a $\alpha = 9,6$



VIII - 4 b $\alpha = 19,2$


E 1/2
-0,2
-0,6
-0,8
Q-1
Q-4
Q-2
Q-5
Q-3
VIII - 4 c
𝔠 = 48,5
2
4
6
8


E 1/2
-0,2
-0,4
-0,6
-0,8
Q-4
Q-1
Q-2
Q-5
Q-3
VIII-4d
x = 68,2
2
4
6
8

est décrite par l'équation établie au chap. VIII -113, et le potentiel de demi-vague dépend de l'activité des protons dans le milieu, à raison de 58 mV par unité pH

$$E^1/_2 = {}^s\pi^0 - \frac{RT}{2F} \text{Log} \left| \frac{-k_Q}{k_{QH_2}} \right| + \frac{RT}{F} \text{Log a } (H^+)$$

Les coefficients k étant donnés par la loi d'Ilkovic, mettent en jeu les coefficients de diffusion des particules par l'intermédiaire de leur rayon. Nous admettrons que les volumes occupés par une molécule de quinone ou d'hydroquinone correspondante sont extrêmement proches et qu'alors

$$|k_Q| \simeq |k_{QH_2}|$$

Par suite :

$$E^1/_2 = {}^s\pi^0 + \frac{RT}{F} \text{ Log a } (H^+)$$

Dans le dessein de simplifier l'interprétation des polarogrammes, nous avons opéré en milieu tamponné, ce qui a permis de disposer de protons en quantité suffisante en solution, et par suite de n'observer qu'une seule vague de hauteur pratiquement constante, les fluctuations étant attribuées à la variation de viscosité du solvant lorsque le milieu s'enrichit en pyridine. Cette vague est correctement définie par le $E^1/_2$ et son analyse par transformée logarithmique indique que le système est rapide et met en jeu 2 électrons, bien que ce critère ne soit pas absolu.

Dans les milieux fortement basiques, qui sont également riches en amine, les systèmes se ralentissent sensiblement et l'on observe le dédoublement de la vague biélectronique en deux vagues monoélectroniques de hauteurs égales ; l'une à potentiel constant, l'autre continuant à varier avec le pH (fig. VIII-4). Un tel comportement a déjà été observé dans des solvants aprotiques comme le DMF ou le THF ([7]) tant pour des quinones que pour des hydrocarbures aromatiques, et parait devoir être attribué aux deux étapes :

$$Q + e^- \rightarrow Q^{\bullet -}$$

$$Q^{\bullet -} + H^+ \rightarrow QH^{\bullet}$$

$$QH^{\bullet} + e^- \rightarrow QH^-$$

Du fait de la présence d'eau, qui se comporte comme donneur de protons et ne permet pas d'atteindre des milieux aussi basiques que les solvants purs, THF, DMF, acétonitrile par exemple ([7],[8],[9]), nous n'avons pu mettre en évidence la formation d'espèces $Q^{=}$, que l'on aurait été en droit d'escompter dans la pyridine pure. Notons à ce propos que Sakai et Hori ([10]) ont observé 2 vagues lors de la réduction de l'anthraquinone dans la pyridine, et que ces deux vagues tendent à se confondre en une seule par addition de méthanol. Dans la pyridine également, Elving ([3]) ne signale qu'une vague à $1e^{-}$ pour la réduction de la p.benzoquinone et une vague à $2e^{-}$ pour l'oxydation de l'hydroquinone dans le même milieu. En opérant dans des rapports PyH^{+}/Q = 0 ; 0,5 ; 1 ; 2 (ce qui ne correspond pas à des milieux tamponnés en pH), cet auteur a de plus mis en évidence l'influence des ions pyridinium en solution, qui se traduit par un déplacement de 130 mV de la vague de réduction de la quinone. Les résultats expérimentaux sont trop peu nombreux et les conditions opératoires trop incertaines en ce qui concerne l'acidité du milieu, pour qu'il soit possible de dresser un diagramme potentiel - pH analogue aux nôtres. D'une manière plus générale, les auteurs ([12]) - peu nombreux dans l'énorme littérature relative aux quinones - qui ont étudié le déplacement des vagues de réduction de ces composés avec la composition d'un solvant mixte, ont opéré en milieu "neutre" ([9],[10]) ou, au mieux, dans un milieu tamponné par une quantité constante d'acide fort. Ces auteurs étaient peu sensibilisés aux problèmes de calibrage des échelles d'acidité en solvant mixte et les renseignements dont ils pouvaient disposer trop fragmentaires. Il leur était donc très difficile de déterminer la valeur de ${}^{S}\pi^{0}$ dans le solvant S puisque dans la plupart des cas, le niveau d'acidité de la solution n'était pas connu avec précision, voire même fixé dans le cas d'un solvant mixte "neutre".

Nos expériences ont été réalisées en milieu tamponné, ce qui permet au moins d'opérer à un niveau d'acidité déterminé, et le calibrage d'une échelle d'acidité établie en solvant mixte par rapport à l'ENH aqueuse a fait l'objet d'une discussion dans les chapitres antérieurs.

Toutefois, l'emploi des techniques polarographiques impose d'opérer à force ionique relativement élevée et nous avons fixé μ à 0,1 par addition de KNO_3 ; il s'ensuit que les valeurs de pS^+ qui avaient été établies à l'aide de tampons 10^{-2} M ($\mu = 10^{-2}$) doivent être corrigées des quantités $B(\sqrt{0,1} - \sqrt{0,01})$ pour tenir compte de l'effet de force ionique.

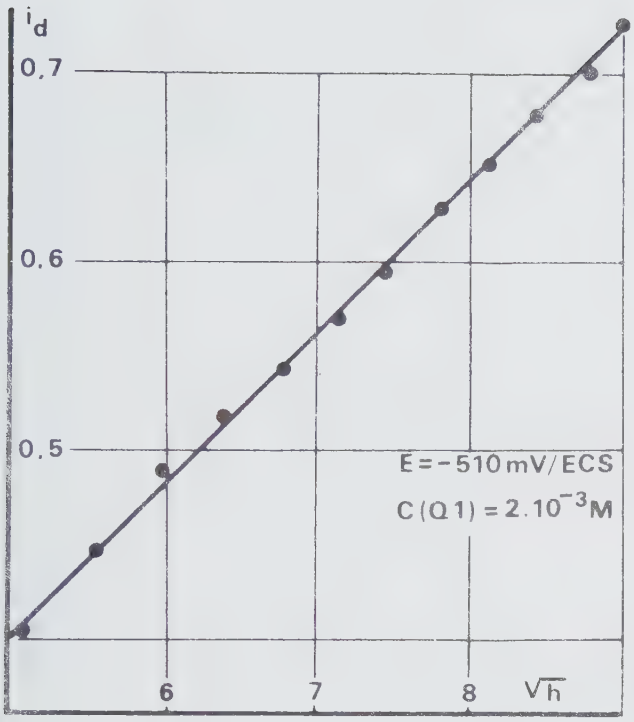
Les grandeurs expérimentales immédiatement accessibles - les potentiels de demi-vague (voir tableau VIII-I en annexe) - sont repérés par rapport à une référence unique, l'ECS aqueuse au travers d'une jonction dont le potentiel E_J est d'ailleurs affaibli du fait de l'augmentation de force ionique. La figure VIII - 4 rassemble ces résultats ; nous avons ainsi vérifié l'écart de pS^+ entre nos tampons en suivant les variations de $E_{1/2}$ avec l'acidité du milieu et établi que la corrélation $\Delta E_{1/2} = f(\Delta pS^+)$ correspondait à la valeur théorique. Les quinones Q_1 à Q_5 ont été étudiés dans une large gamme de concentrations en pyridine ($9,6 \leq x \leq 68,2$) sauf les naphtacène quinones Q_3 et Q_5 trop peu solubles dans les mélanges titrant moins de 20% en amine. Dans ces mêmes milieux d'ailleurs, la phénanthrène-9,10 quinone donne une vague de réduction lente, formée vraisemblablement de 2 vagues non séparées, tandis qu'en solvant plus riche en amine, le système rédox devient sensiblement plus rapide. Dans tous les mélanges, nous avons fait varier l'acidité entre $|S^+| = 0,1$ et $|S^-| = 0,1$ à l'exception du milieu à 68,2% : l'hydroxyde de tétraéthylammonium, que nous avons employé à la place de la soude qui démixte, modifie considérablement les propriétés d'électrocapillarité du mercure et il devient impossible d'obtenir une stillation régulière.

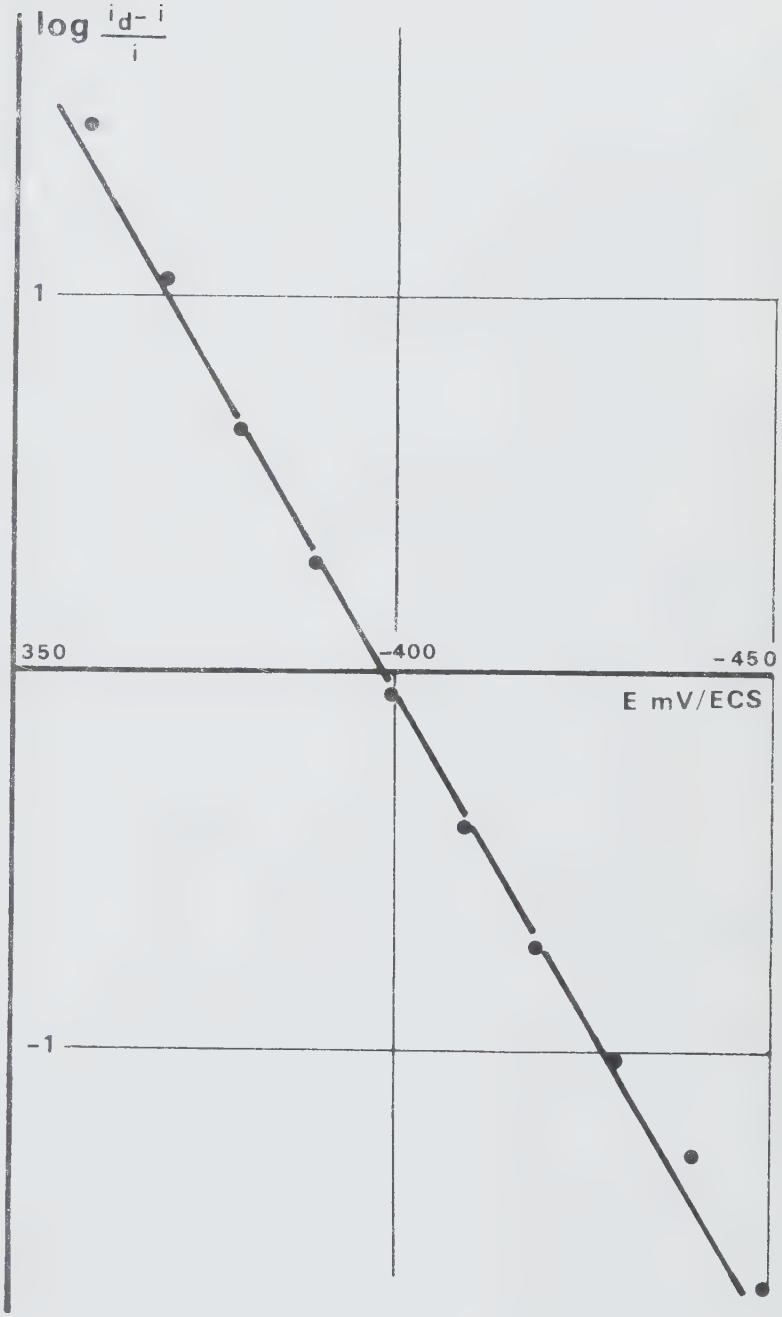
L'examen de la figure VIII - 4 indique que nos résultats s'accordent avec le schéma théorique représenté figure VIII - 2b moyennant les quelques réserves déjà formulées : le radical $QH^\bullet$ est thermodynamiquement instable et d'autre part, les solvants étudiés ne sont pas assez basiques pour que l'espèce $Q^=$ soit observable. Nos diagrammes potentiel -pH montrent en particulier l'existence des transitions Q/QH_2 et $Q/Q^{\bullet -}$ qui se traduisent respectivement

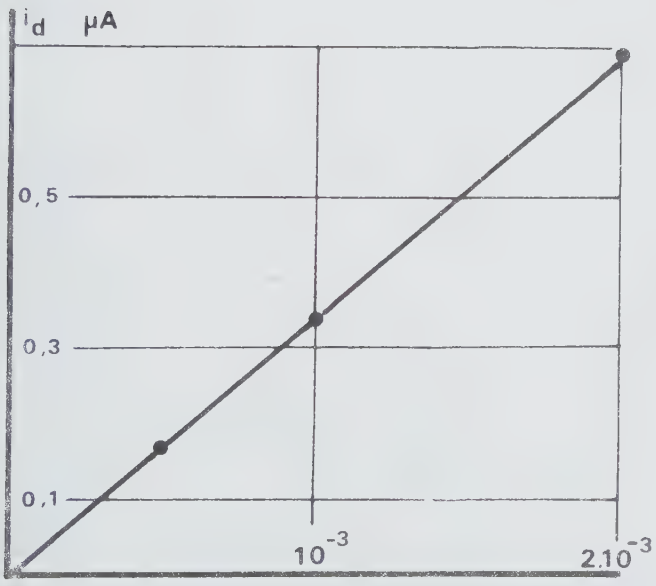
par des droites de pentes -0,06 et 0. La transition $Q^{\bullet -}/QH_2$ qui met en jeu 2 protons et 1 électron est représentée par une droite de pente -0,12, cette droite pouvant être réduite à un point si le domaine d'existence de la transition est nulle. Il s'ensuit que la droite de pente -0,06, représentative de l'équilibre entre les espèces $Q^{\bullet -}$ et QH, ne peut avoir une ordonnée à l'origine supérieure à celle de la droite Q/QH_2. Cette propriété n'est pas vérifiée sur nos diagrammes où la différence d'ordonnées à l'origine joue dans le mauvais sens d'environ 20 mV($\frac{1}{3}$ à $\frac{1}{2}$ unité pH) et même, dans le cas de la naphtacène-9,10 quinone (Q_3), l'écart atteint 100 mV (x = 68,2) soit 1,5 unités pH. Cette valeur est trop considérable pour être imputable à l'imprécision propre à la polarographie ou à celle qui affecte la détermination de $E^1/_2$ lorsque le système rédox devient lent - c'est en fait la lenteur même du système qui justifie que le potentiel de demi-vague varie avec le pH plus lentement que ne le prévoit la valeur théorique de 58mV (45mV/unité pH pour l'exemple donné Q_3). Signalons toutefois qu'à la suite de titrages d'anthraquinone par la soude 0,1 N, dans les mélanges à 50% de pyridine, Geake et Lemon ([1]) ont évalué à 180 mV la différence de potentiel entre les couples $Q/QH^{\bullet -}$ et $QH^{\bullet -}/QH^-$, alors que la différence des $E^1/_2$ correspondants extraits du tableau de nos valeurs donne 170 mV, ce qui établit un excellent accord entre les résultats.

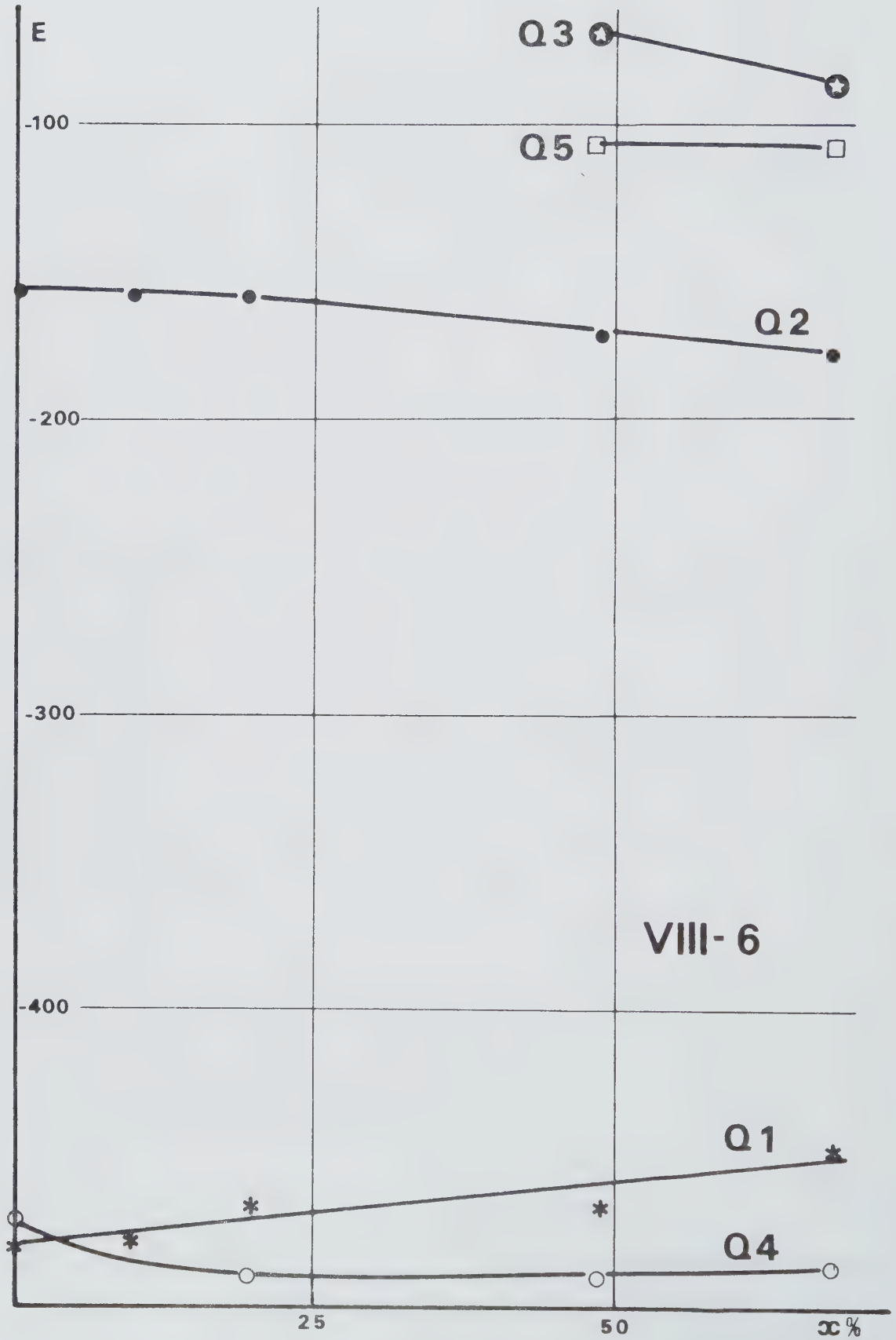
Nous avons par ailleurs effectué des vérifications classiques en polarographie dans la zône où intervient l'équilibre entre Q et QH_2. A titre d'exemple, nous présentons sur la figure VIII - 5 les graphes relatifs aux lois suivantes dans le milieu x = 48,5(Q-I ; T I) :

- $i_d = K.C\ (Q)$
- $i_d = K.\sqrt{h}$ loi de Koutecky (forme simplifiée)
- $\log \frac{i_d - i}{i} = f(E)$ donnant le nombre d'électrons échangés n = 1,975 ≃ 2.


i_d
0,7
0,6
0,5
E = -510 mV/ECS
C(Q1) = 2.10^{-3}M
6
7
8
$\sqrt{h}$


log $\frac{i_d - i}{i}$
1
-1
350
-400
-450
E mV/ECS


i_d µA
0,5
0,3
0,1
10^{-3}
2.10^{-3}


E
-100
-200
-300
-400
Q3
Q5
Q2
Q1
Q4
VIII-6
25
50
x %

Le potentiel standard des couples rédox étudiés est fourni, comme nous l'avons montré (chap. VIII-12) par la f.e.m. de la pile :

$$Pt, H_2 \;|\; R_j, T_i \text{ dans } S \;|\; \text{Indicatrice}$$

soit E(D) + E(R), dont les valeurs moyennes pour chaque produit permettent de dresser la figure VIII-6 qui rend compte des variations relatives du potentiel standard des quinones les unes par rapport aux autres. Il apparaît ainsi que l'écart entre les potentiels standards de la duroquinone (Q_1) et de l'anthraquinone (Q_2) tend à diminuer à mesure que le solvant mixte s'enrichit en amine (40 mV environ entre x = 9,6 et x = 68,2) alors que les autres quinones ne subissent pas d'évolution notable dans cette même gamme de concentrations. Les valeurs de $^{E}\pi^0$ dans l'eau pure reportées sur la figure VIII-6 proviennent de la compilation de Clark ([12]), mais sont généralement obtenues à partir d'expériences réalisées en milieu hydroalcoolique. Il en résulte que l'inversion de potentiels standards observée pour la duroquinone (Q_1) et la phénanthrène-9,10 quinone (Q_4) entre l'eau et le mélange à 9,6% en pyridine peut être attribuée aux conditions opératoires utilisées pour évaluer $^{L}\pi^0$, mais ne peut être significative. Par contre, dans la pyridine pure, Gupta ([11]) attribue à la 9,10 anthraquinone (Q_2) un potentiel standard inférieur de plus de 300 mV à celui de la 9,10 phénanthrènequinone (Q_4), ce qui indique que l'inversion de potentiels se produit dans les mélanges très riches en amine (x > 68,2).

L'examen de la figure VIII-6 fait ainsi apparaître une absence de parallélisme dans le comportement des différentes quinones ; ce parallélisme n'est pas mieux observé pour le groupe des paraquinones Q_1 Q_2 Q_3 comme en témoigne l'évolution de $\pi^0(Q_1)$ et $\pi^0(Q_2)$. Il n'est donc guère possible d'établir à ce niveau des corrélations de type Hammett, ce qui ne met cependant nullement en cause l'influence des substituants, telle qu'elle a été examinée par Zuman ([13]) dans le cas où ils ne donnent pas lieu à des réactions parasites avec le solvant.

22 - Quinones non subtituées

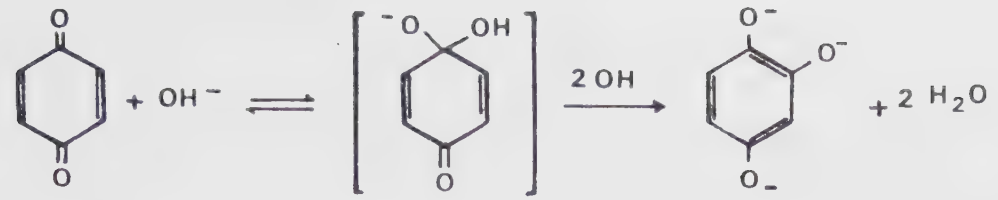
Les études voltampérométriques de quinones dans la pyridine pure apportent souvent des renseignements sur les quinones non substituées - dont la plus simple est la p.benzoquinone - sans que les auteurs fassent mention de difficultés expérimentales particulières. Cependant des recherches en synthèse organique ont montré que la présence simultanée de quinones et d'amines tertiaires donnait lieu à des phénomènes annexes d'addition. Considérés dans l'optique des mécanismes réactionnels, ces résultats peuvent apparaître comme une généralisation des processus d'attaque nucléophile qui ont été par ailleurs proposés pour expliquer l'action des ions OH^- sur des noyaux quinoniques.

221 - Action de OH^-

Un équilibre réversible entre OH^- et la p. benzoquinone ou le chloranile semble être admis par divers auteurs ([14],[15]) qui proposent même des évolutions possibles de l'intermédiaire formé (I) (fig. VIII-7a, tirée de la référence [14]) mais il n'a pas été établi que la stabilité de (I) en solution aqueuse soit telle qu'elle puisse donner lieu à une modification des propriétés électrochimiques.

222 - Pyridination

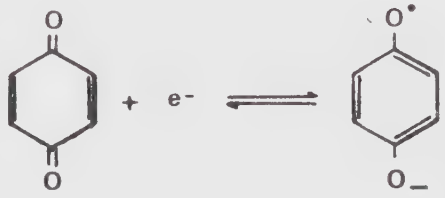
On sait depuis longtemps ([16]) que l'hydroquinone et la pyridine forment un "composé d'addition". Des recherches plus récentes ([17]) en synthèse organique exploitant la méthode de Diels-Adler ont montré que la benzoquinone pouvait être réduite par des composés hétérocycliques comportant un atome d'azote tertiaire. Pour sa part, Elving ([3]) considère que la formation de l'ion N. dihydroxyphénylpyridinium constitue l'étape déterminante de l'irréversibilité du système quinone/hydroquinone dans la pyridine pure (fig. VIII-7b) et que la seule étape approchant la réversibilité est celle qui met en jeu la quinone et le radical anion en l'absence de protons. L'action directe de la benzoquinone



a

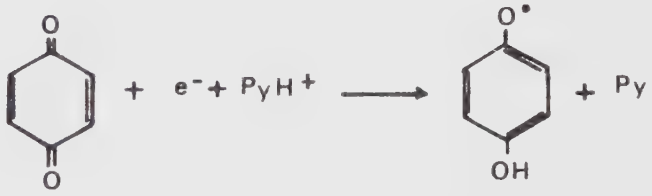
b

En absence de PyH^+ :

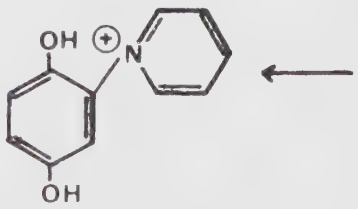


En présence de PyH^+ :

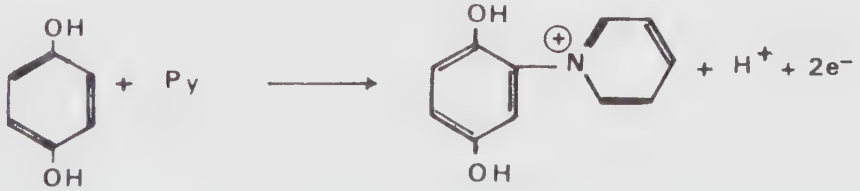
vague cathodique à 1e⁻



vague anodique à 1e⁻



Voltampérométrie de l'hydroquinone (vague anodique à $2e^-$)



sur l'ion pyridinium pour former l'ion N. dihydroxyphénylpyridium est lente à température ordinaire ([3],[18]) et n'interfère pas avec la réduction électrochimique : elle peut cependant expliquer la "dégradation" des solutions stock de quinone réalisées dans la pyridine pure. Notons également que l'addition de molécules de pyridine sur des radicaux cations de carbures aromatiques est un phénomène bien connu des électrochimistes organiciens ([18],[19]) et qu'elle constitue une étape d'un processus ECE classique.

223 - Cas du chloranile

Bien que le chloranile n'entre pas à proprement parler dans la catégorie des quinones non substituées, il donne lieu à des interactions avec les différentes amines ([20]) et le processus réactionnel a été interprété en termes de transfert de charges. Sans vouloir discuter la validité d'un tel mécanisme, il est vraisemblable que la formation d'un complexe (transfert de charge ou ion pyridinium substitué) est responsable de la "dégradation" des solutions stock de chloranile qui précipitent dans la pyridine en masse brunâtre.

224 - Résultats expérimentaux

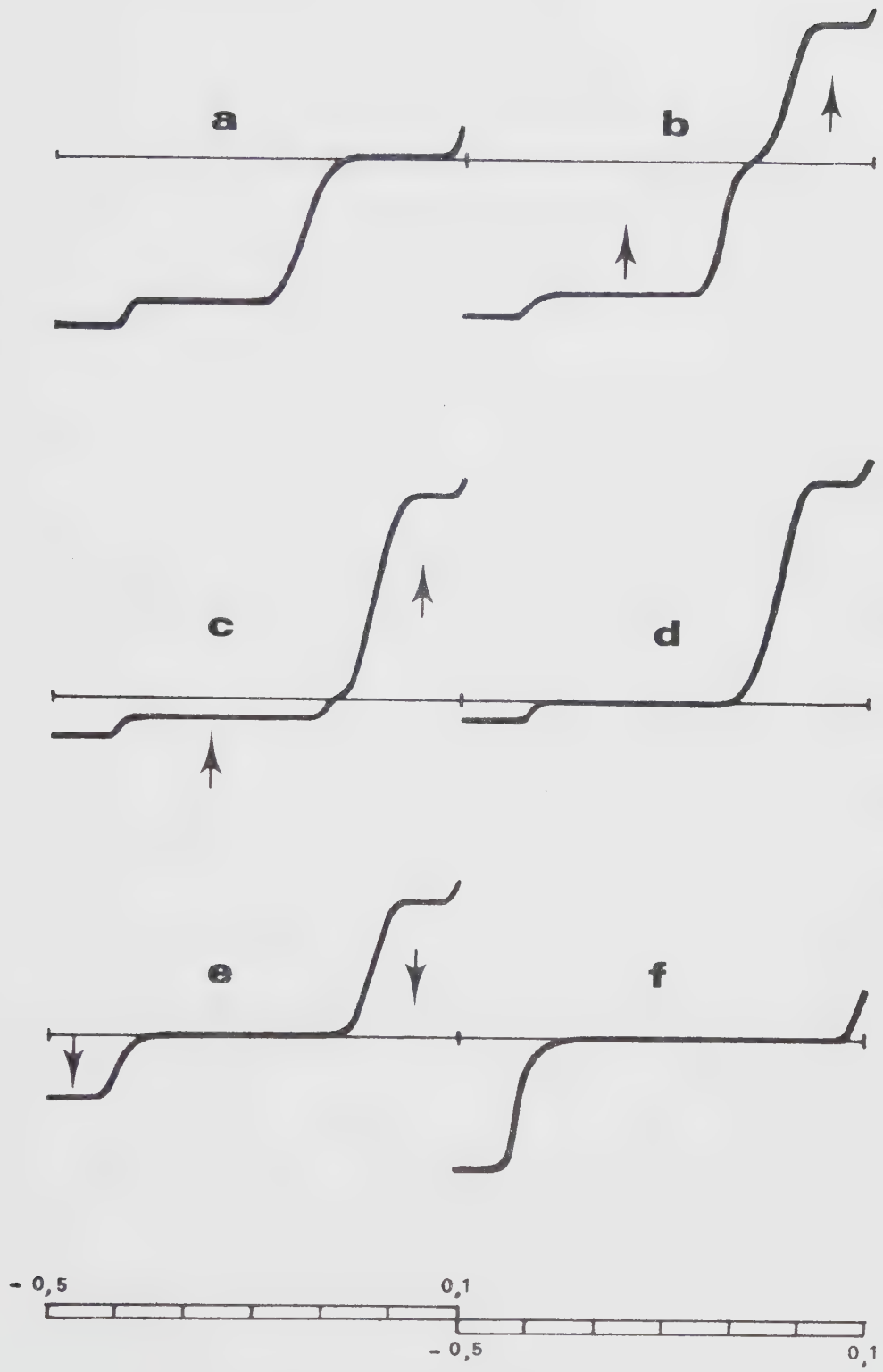
Outre l'azobenzène qui ne donne de vagues polarographiques rapides que dans les solvants à faible teneur en amine, et à condition d'utiliser des solutions stock fraîchement préparées, nous avons étudié quelques quinones non substituées - p. benzoquinone, 1-2 naphtoquinone, 1-4 naphtoquinone, chloranile - pour lesquelles nous avons pu observer des variations considérables du tracé des polarogrammes dans le temps, et nous avons complété ces renseignements par des mesures spectrophotométriques.

Nous avons ainsi vérifié que dans la pyridine pure, le spectre de la p.benzoquinone n'évoluait dans le temps qu'avec une extrême lenteur, à l'inverse de celui d'une solution fraiche d'hydroquinone qui présente des bandes d'absorption très voisines de celles de la quinone. En solution aqueuse acide, c'est-à-dire en présence d'ions pyridinium, les spectres des deux espèces sont différents

des spectres observés dans la pyridine pure, mais celui de l'hydroquinone évolue vers celui de H_2Q dans l'amine pure à temps infini. Ces résultats sont parfaitement compatibles avec le mécanisme d'oxydoréduction proposé par Elving ([3]). La figure VIII - 8 représente, à titre d'exemple, l'évolution dans le temps de la 1-4 naphtoquinone dans le mélange à 9,6% ($|H^+|$ = 0,1 M). Ce système présente une vague en oxydation dont la hauteur i_d, d'abord quasiment nulle, croît, passe par un maximum avant de régresser vers le courant résiduel ; la présence de cette vague peut être attribuée à la formation de l'ion N. pyridinium substitué, ainsi que le propose Elving. En réduction, on observe une première vague dont la hauteur décroît régulièrement pour tendre vers le résiduel et une seconde vague, vers les potentiels réducteurs, de hauteur i_d faible et pratiquement constante tant que la vague en oxydation augmente, et qui croît ensuite pour se stabiliser à temps infini. Des phénomènes identiques se produisent pour les autres quinones de cette série, et l'évolution des polarogrammes est d'autant plus lente que le mélange solvant est moins riche en protons. L'exemple de la 1-4 naphtoquinone que nous venons de décrire pourrait donner lieu à une étude cinétique par ampérométrie aux potentiels + 50, - 200, et - 500 mV/ECS ; les déformations des polarogrammes permettent déjà de vérifier qualitativement le mécanisme réactionnel proposé par Elving, bien qu'il ne précise pas l'évolution de l'ion N aminium substitué.

23 - Conclusion

En conclusion, l'étude polarographique de quinones a permis d'atteindre notre principal objectif qui était de vérifier l'écart entre les différents tampons employés, puisque les potentiels de demi-vague s'alignent sur des droites de pente 58 mV. Elle montre qu'en milieu plus alcalin, les phénomènes évoluent vers des processus plus lents et se compliquent en mettant en jeu une étape radicalaire, ce qui nous a permis d'étendre à des solutions hydroorganiques



VIII - 8

des mécanismes réactionnels décrits dans la littérature pour des solvants anhydres. Par ailleurs, l'étude des quinones non substituées a fait apparaître des réactions particulières avec le cosolvant organique, qui se surimposent aux processus de réduction examinés par ailleurs et rendent ces composés d'un emploi délicat dans nos milieux ; il en est ainsi, en particulier de produits d'intérêt biologique évident comme les vitamines de la série K.

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE VIII - 2ème partie

1 - A. GEAKE et J.T. LEMON - Trans. Faraday Soc. 1938, 34, 1409.

2 - L. MICHAELIS, M.P. SCHUBERT, R.K. REBER, J.A. KUCK et S. GRANICK - J. amer. chem. Soc. 1938, 60, 1678.
L. MICHAELIS et M.P. SCHUBERT -Chem. Rev. 1938, 22, 437.

3 - W.R. TURNER et P.J. ELVING - J. electrochem. Soc. 1965, 112, 1215.
- Anal. Chem. 1965, 37, 467.

4 - L. JEFTIC et G. MANNING - J. Electroanal. chem. Interfacial Electrochem. 1970, 26, 195.

5 - J. BESSARD, G. CAUQUIS et D. SERVE - Tetrahedron Letters 1970, 35, 3103.

6 - K.J. VETTER - Electrochemical Kinetics ; Academic Press, New York 1967,pp.40 et 48

7 - J. PERICHON et R. BUVET - Bull. Soc. chim. 1968, 1282.
S. HAYANO et M. FUJIHIRA - Bull. Soc. chim. Jap. 1971, 44, 1496.

8 - M.E. PEOVER - J. chem. Soc. 1962, 4540.
P. ZUMAN et C.L. PERRIN - Organic Polarography - Interscience - J. Wiley & Sons - New York, 1969, p. 196.
C. LEIBOVICI - Tétrahedron Letters 1967, 41, 4073.
B.R. EGGINS - J. chem. Soc. D 1969, 1267.

9 - J. WAWZONEK, R. BERKLEY, E.W. BLAHA et M.E. RUNNER - J. electrochem. Soc. 1956, 103, 456.

10 - W. SAKAI et F. HORI - Denki Kagaku Oyobi Kogyo Butsuri Kagaku 1969, 37, 623.
(Chem. Abstr. 1970, 72, 38243)

11 - A. K. GUPTA - J. chem. Soc. 1952, 3479.

12 - W.M. CLARK - Oxidation Reduction Potentials of Organic Systems - William & Wilkins Baltimore, 1960

13 - P. ZUMAN - Substituents Effects in organic Polarography - Plenum Press - New York 1967.

14 - V.B. GOLUBEV - L.S. YAGUZHINSKII et A.V. VOLKOV - Biofizika 1966, 11, 572 (Chem. Abstr. 1966, 65, 12077).

15 - C.A. BISHOP et L.K.J. TONG - Tetrahedron Letters 1964, 3043.

16 - A. BAEYER et V. VILLINGER - Ber. 1902, 35, 1208.

17 - T. HASE - Acta chem. scand. 1964, 18, 1806 et 1963, 17, 2250.

18 - H. SUGIYAMA et KAMOGAWA - J. Polymer. Sci. A1, 1966, 4, 2281.

19 - G. MANNING - W.D. PARKER et R.N. ADAMS - J. amer. chem. Soc. 1969, 91, 4584.
H. LUND - Acta chem. scand. 1957, 11, 1323.

20 - R. FOSTER - Rec. Trav. chim. 1964, 83, 711.
L. LIBERA et H. BRETSCHNEIDER - Z. chem. 1969, 9, 470.
R.W. CARPER et R.M. HEDGES - J. phys. Chem. 1966, 70, 3046.
T. YAMAOKA et S. NAGAKURA - Bull. Soc. chim. Jap. 1971, 44, 2971.

3 - SYSTEME FERROCENE - FERRICINIUM

L'étude de ce système, proposé par Strehlow ([1]) comme référence universelle de potentiel, et adopté par un très grand nombre d'électrochimistes français, nécessitait une attention particulière. Nous ne rappellerons toutefois que très brièvement des propriétés chimiques ou structurales extraites de la littérature.

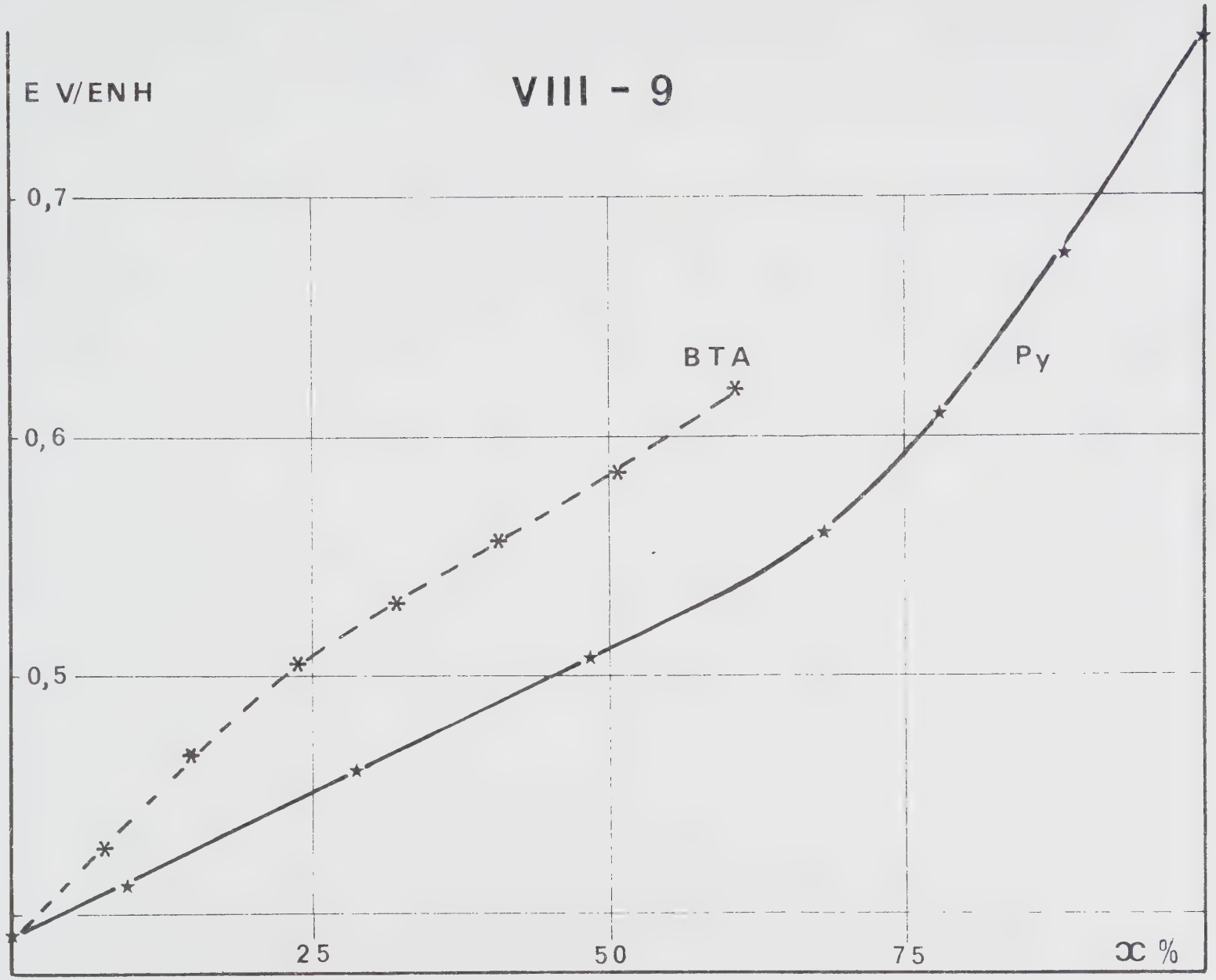
L'emploi du couple ferrocène/ferricinium (Fc/Fc^+) a été établi au départ sur l'axiome selon lequel les formes réduites et oxydées présentaient une géométrie très voisine, et qu'elles n'étaient pas affectées par les phénomènes de solvatation. Il en résultait que le potentiel rédox du système pouvait effectivement apparaître comme une constante indépendante du milieu. Par la suite, la plupart des auteurs a admis implicitement que la solvatation était identique pour les deux espèces, ou, en d'autres termes, que l'orbitale moléculaire du ferrocène recouvrait pratiquement celle de l'ion ferricinium, ce qui reste d'ailleurs à établir avec certitude. Supposant alors ces orbitales sphériques, l'interaction avec le solvant a été abordée par la méthode de Born, qui s'applique seulement aux interactions électrostatiques ion-dipôle et ne peut rendre compte, en toute rigueur, de celles où interviennent des molécules neutres (molécules entre elles ou avec les dipôles).

Par ailleurs, des considérations de structure, conséquences d'études à l'état solide, laissent supposer que la géométrie du ferrocène et de l'ion ferricinium ne sont pas identiques, l'ion étant caractérisé par un dièdre entre les plans des cycles pentadiényls ([2]) ; des expériences actuellement en cours devraient apporter confirmation ou infirmation de ces résultats. Si, en solution, les structures étaient également différentes, l'environnement immédiat de l'ion ferricinium ne pourrait avoir la même distribution en molécules de solvant que celui du ferrocène, ce qui, en toute rigueur, mettrait en cause

la validité de l'hypothèse de Strehlow. Il semble toutefois, qu'en première approximation au moins, le couple Fc/Fc^+ conduise aux mêmes résultats que d'autres hypothèses extrathermodynamiques ([3]) dans la comparaison d'un solvant à un autre, à condition que l'eau ne soit pas l'un d'eux. Nous avons déjà discuté ce problème dans le cas de solutions hydro-organiques, à partir des mesures que nous avons réalisées dans plusieurs de nos mélanges.

Nous avons opéré par voltampérométrie à 3 électrodes, l'indicatrice étant constituée par une électrode de platine tournante, en étudiant séparément l'oxydation du ferrocène et la réduction de sels de ferricinium. Dans l'eau, et dans les mélanges pauvres en phase organique, la solubilité trop faible du ferrocène ne permet pas toujours de tracer une courbe intensité-potentiel interprétable en oxydation ; d'une manière analogue nous avons plus facilement opéré en oxydation pour les mélanges riches en cosolvant organique. Nous avons ainsi montré que le système rédox était rapide dans les mélanges de titre intermédiaire ($20 \leq x \leq 40$ pour la pyridine par exemple). Nous avons par ailleurs vérifié que le couple Fc/Fc^+ était indépendant de l'acidité du milieu en opérant dans plusieurs tampons dans les solutions de pyridine, bien qu'en milieu très basique, on observe la formation d'un précipité brun d'hydroxyde.

Dans l'eau, la réduction du picrate de ferricinium s'effectue à un potentiel constant égal à + 146 mV/ECS, valeur identique à celle qui a déjà été publiée par Kolthoff ([4]). Notons que Page et Wilkinson ([5]) annoncent pour le perchlorate de ferricinium un potentiel de demi-vague de + 160 mV/ECS, correspondant d'ailleurs à la combinaison d'une vague anodique et cathodique. Ces auteurs comparent ces résultats à des expériences qu'ils ont réalisées à 90% d'éthanol sur du picrate de ferricinium en milieu perchlorate et attribuent exclusivement le déplacement de 150 mV de la vague à la présence du solvant organique. S'il faut en croire des études récentes ([6]), ce déplacement pourrait être dû, au moins en partie, à un phénomène classique de complexation par les ions picrate.


E V/ENH
VIII - 9
0,7
0,6
0,5
BTA
Py
25
50
75
x %

Selon ces mêmes études ([6]), la forme oxydée bleue du ferrocène serait un composé complexe résultant du mélange de ferrocène et d'ion ferricinium jaune, répondant à la formule Fc_2^+ ; la forme oxydée jaune Fc^+ du ferricinium serait fortement stabilisée dans les milieux très riches en certains cosolvants organiques (MeOH - DMSO,...). En milieu hydropyridinique de titre élevé en amine, nous avons observé que les solutions bleues de Fc_2^+ évoluaient spontanément vers une coloration jaune ce qui laisse supposer la formation de ferrocène ou / et de l'autre forme oxydée Fc^+.

L'étude voltampérométrique de l'oxydation du ferrocène n'a donné lieu, dans tous les milieux examinés, qu'à une seule vague et les potentiels de demi-vague correspondants (cf fig. VIII - 9 et annexe tableau VIII - 2) s'ordonnent linéairement en fonction de x pour $x \leq 70$. Pour des teneurs supérieures en amine, les valeurs dérivent vers les potentiels oxydants et s'extrapolent très correctement à la valeur publiée par Elving ([7]) pour la pyridine pure. Cet auteur signale par ailleurs dans le même milieu l'existence d'une seconde vague, mal définie située vers les potentiels plus oxydants. Bien qu'on ne puisse interpréter cette inflexion, elle est à rapprocher de la courbe de réduction du ferricinium dans l'eau, rapportée par Kolthoff où un accident similaire apparaît.

De manière à préciser le système rédox mis en jeu dans les milieux très concentrés en amine, nous avons enrichi en solvant organique une solution bleue de nitrate de ferricinium Fc_2^+ jusqu'à obtenir la décoloration en jaune (milieu x = 88,5 - HNO_3 0,1 M). La courbe voltampérométrique correspondante, tracée entre -0,6 et 2V/ECS est identique à la courbe d'oxydation du ferrocène et ne présente aucun autre signal en réduction que le mur des protons. Si l'on reprend la même expérience, dans le même solvant, mais en présence de ferrocène, on observe l'augmentation très nette de la hauteur de vague du ferrocène, et il apparaît en réduction une vague de hauteur faible et décroissante avec

le temps dûe à la réduction du ferricinium. Ainsi, lorsque les deux espèces coexistent, le système ferrocène/ferricinium est rapide, mais la forme oxydée se transforme rapidement en ferrocène, soit par oxydation du solvant, ce qui paraît peu vraisemblable, soit par dismutation, la forme oxydée supérieure Fc^+ n'étant pas électroactive dans nos milieux.

Les résultats expérimentaux obtenus par voltampérométrie sur le couple ferrocène/ferricinium mettent en évidence les variations de potentiel normal de ce système entre l'eau et le solvant S, soit :

$$D = {}^{S}\pi^{0}(Fc) - {}^{E}\pi^{0}(Fc)$$

Si, en se plaçant dans l'hypothèse de Strehlow, on affecte à ce système un potentiel constant (la valeur ${}^{E}\pi^{0}$ dans l'eau), un potentiel π correspond à un niveau d'acidité défini en échelle R_H par la relation :

$$\frac{2,3\ RT}{F}\ R\ (H) = \pi - D$$

Il est alors possible d'établir des échelles d'acidité dans des solvants mixtes et de les calibrer les unes par rapport aux autres à partir de cette hypothèse. Les résultats peuvent alors être confrontés avec ceux qui résultent d'autres hypothèses (comme f_H) et ce problème a été abordé aux chapitres précédents.

Il convient toutefois de signaler le désaccord qui apparaît pour la pyridine anhydre selon que l'on traite les résultats bruts d'Elving ([7]) ou que l'on admet les mesures directes de Mukherjee ([8]). La valeur de Log $\Gamma(H^+)$ passe en effet de - 3,85 ([8]) à - 2,36 ([7]), ce qui montre qu'en tous les cas la pyridine n'est guère moins acide que l'eau. Bien qu'Elving ait opéré avec une électrode indicatrice de graphite, alors que nous avons utilisé une électrode de platine, ses résultats nous paraissent mieux s'accorder avec les nôtres que ceux de Mukherjee, pour deux raisons :

- la même réaction a été considérée dans les deux cas, puisque les mesures portent sur l'oxydation du ferrocène alors que Mukherjee mesure un potentiel d'équilibre entre la forme réduite et une forme oxydée. L'évolution dans le

temps de la forme bleue en solution fortement concentrée en amine laisse planer un doute sur la validité des mesures.

- la valeur de $(f_H^a)_0$ est 3,18 pour x = 97,6. Il serait difficile d'envisager un minimum pour remonter à 3,85, alors que la courbe f_H s'extrapole sans grande difficulté à 2,36.

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE VIII - 3ème partie

1 - H. STREHLOW - Z. Electrochem. 1952, 56, 827.
"The Chemistry of Non Aqueous Solvents" op. cit.

2 - P. SOHAR et J. KUSZMANN - J. Molec. Struct. 1969, 3, 359.

3 - I.M. KOLTHOFF et M.K. CHANTOONI - J. phys. Chem. 1972, 76, 2024.
- R. ALEXANDER, A.J. PARKER, J.H. SHARP et W.E. WAGHORNE - J. amer. chem. Soc. 1972, 94, 1148.

4 - I.M. KOLTHOFF et F.G. THOMAS - J. chem. Phys. 1965, 69, 3049.

5 - J.A. PAGE et G. WILKINSON - J. amer. chem. Soc. 1952, 74, 6149.

6 - J. LELIEVRE - C. LEFEBVRE et R. GABORIAUD - C.R. Acad. Sci. 1972, 275C, 1455.
J.R. PLADZIEWICZ et J.H. ESPENSON - J. amer. chem. Soc. 1973, 95, 56.

7 - W.R. TURNER et P.J. ELVING - Anal. Chem. 1965, 37, 467.

8 - L.M. MUKHERJEE - J. phys. Chem. 1972, 76, 243.

4 - ETUDE POLAROGRAPHIQUE DE CATIONS METALLIQUES

Le troisième groupe de produits dont nous avons étudié le comportement électrochimique dans les mélanges eau-pyridine est constitué par quelques cations métalliques et nous avons eu recours à la polarographie classique à 3 électrodes comme dans le cas des quinones.

Les propriétés acido-basiques de ces solutés sont alors plus délicates à interprêter puisque des phénomènes de solvatation interviennent. En effet, si la sphère de solvatation qui entoure les molécules de quinone comporte des molécules d'eau et de solvant organique liées au soluté par des forces relativement peu intenses, les cations métalliques sont capables de fixer plus énergiquement un nombre donné de molécules de solvant, les ligandes, pour former un édifice complexe de géométrie déterminée, qui possède également une sphère de solvatation. Notons que cette définition des complexes est très générale puisqu'on parle dans la littérature d'aquo-complexes, c'est-à-dire de cations métalliques dont les différents coordinats sont constitués par des molécules d'eau. Les propriétés acido-basiques de ces espèces sont alors exclusivement imputables aux ligandes et se manifestent par l'échange avec le solvant de protons, d'oxhydriles, ou plus généralement de donneurs de doublets électroniques.

Une étude ([1]) de cinétique rapide sur l'hydrolyse du fer Fe III dans l'eau nous a montré que les propriétés acides du fer pouvaient être interprêtés par un processus mettant en jeu le départ d'un proton, par exemple

$$Fe(H_2O)^{+++}_{6\,solv.} \rightleftharpoons Fe(H_2O)_5\,OH^{++}_{solv.} + H^{+}_{solv.}$$

Cette partie du mécanisme est facilement transposable au cas où seuls certains ligandes sont constitués de molécules organiques,à condition que le complexe soit suffisamment peu labile*, les autres ligandes étant toujours des molécules d'eau. Il est bien certain que lorsque nous avons étudié la réduction de certains cations métalliques dans les mélanges eau-pyridine, nous nous sommes placés dans des conditions telles que l'échange de ligandes du type

$$M^{n+},(H_2O)_m + pPy \rightarrow \left(M^{n+},(H_2O)_{m-p},(Py)_p\right) + p\ H_2O$$

était réalisé. La substitution des molécules d'eau par la pyridine est rapide, et le mode opératoire adopté permet d'effectuer les mesures polarographiques sur les complexes à ligandes mixtes qui sont stables dans le milieu étudié : à cet effet, les prises d'essai de solution stock aqueuse d'aquo-complexe ont été introduites dans le solvant mixte dix minutes au moins (temps de dégazage) avant le début de la polarographie. Nous avons seulement supposé la formation d'un seul complexe dans chaque milieu.

A la suite d'un grand nombre d'auteurs, nous avons été conduits à assimiler le potentiel de demi-vague et le potentiel standard, ce qui suppose à la fois l'égalité, déjà discutable, des coefficients de diffusion du métal dans le mercure et de l'ion complexé dans le solvant mixte, et en outre l'indépendance du coefficient de diffusion de M^{n+} solvaté vis à vis de la composition du solvant. Dans ces conditions, il a été possible de dresser des diagrammes potentiel -pH en opérant pour chaque mélange, dans des milieux tamponnés, et nous n'avons été limités que par la précipitation d'hydroxyde. Les variations de $E^1/_2$ avec l'acidité du milieu impliquent deux conséquences :

- l'emploi de tampons, même fortement complexants comme les amines ne perturbe pas de manière considérable (à l'exception de l'éthylènediamine) le tracé

*Taube ([2]) a proposé de distinguer les complexes labiles et inertes selon la vitesse (facilité) avec laquelle un ligande peut être remplacé par un autre. Il suffit que le ligande organique ne soit pas substitué par une molécule d'eau pendant le temps de l'expérience, ce qui est à coup sûr le cas dans un solvant complexant (eau-pyridine).

des diagrammes, où les points s'ordonnent convenablement sur des segments de droite. Ceci indique qu'aucun composant des tampons n'entre dans une réaction de substitution de ligande sur le cation métallique solvaté.

- les propriétés acido-basiques de ces complexes, mises en évidence malgré le pouvoir fortement complexant de la pyridine, prouvent :

  * ou bien que tous les ligandes ne sont pas constitués de pyridine, et que des molécules d'eau demeurent fixées sur le cation. Dans ce cas les propriétés acido-basiques sont imputables au départ d'un proton.

  * ou bien que si tous les ligandes sont des molécules de pyridine, l'acidité du complexe est due à l'attaque rapide d'ions OH^-, présents en solution, qui se substituent aux molécules de pyridine.

En tout état de cause, il est impossible de déterminer le processus réel, à moins de procéder à des études cinétiques d'échange de ligandes avec des groupements marqués, analogues aux expériences de EIGEN ou de HUNT et TAUBE ([2]).

4.1 - Choix des cations métalliques

Le choix des divers cations métalliques étudiés a été conditionné par les possibilités d'observation en polarographie.

Il est d'abord nécessaire que le cation solvaté soit soluble dans les mélanges eau-pyridine, c'est-à-dire que la formation d'hydroxyde n'intervienne que dans des milieux très fortement alcalins. C'est ainsi que la précipitation de l'hydroxyde de Fer III empêche toute étude polarographique ; le cas du fer II a été envisagé mais les vagues obtenues ne sont pas réversibles, et nous avons abandonné ce système.

D'autre part, la présence de pyridine fait glisser le mur d'oxydation du mercure vers les potentiels réducteurs du fait de la complexation des cations formés. De plus, la position de ce mur dépend de l'alcalinité de la solution au même titre que dans l'eau, ce qui contribue à réduire le domaine d'investigation vers les potentiels oxydants.

Enfin, un cation n'est observable par polarographie dans nos milieux, que s'il est affecté par la présence d'amine, au moins autant que le système du mercure, autrement dit, que si les complexes $(M, p\ Py, (m-p)H_2O)^{n+}$ étudiés sont au moins aussi stabilisés que les complexes correspondants du mercure. C'est ainsi que l'argent Ag^+ ne peut être étudié par polarographie alors que le tracé des courbes voltampérométriques (Pt tournante, milieu HNO_3 0,1M) montre que le potentiel de demi-vague est abaissé de plus de 300 mV par rapport à l'eau.

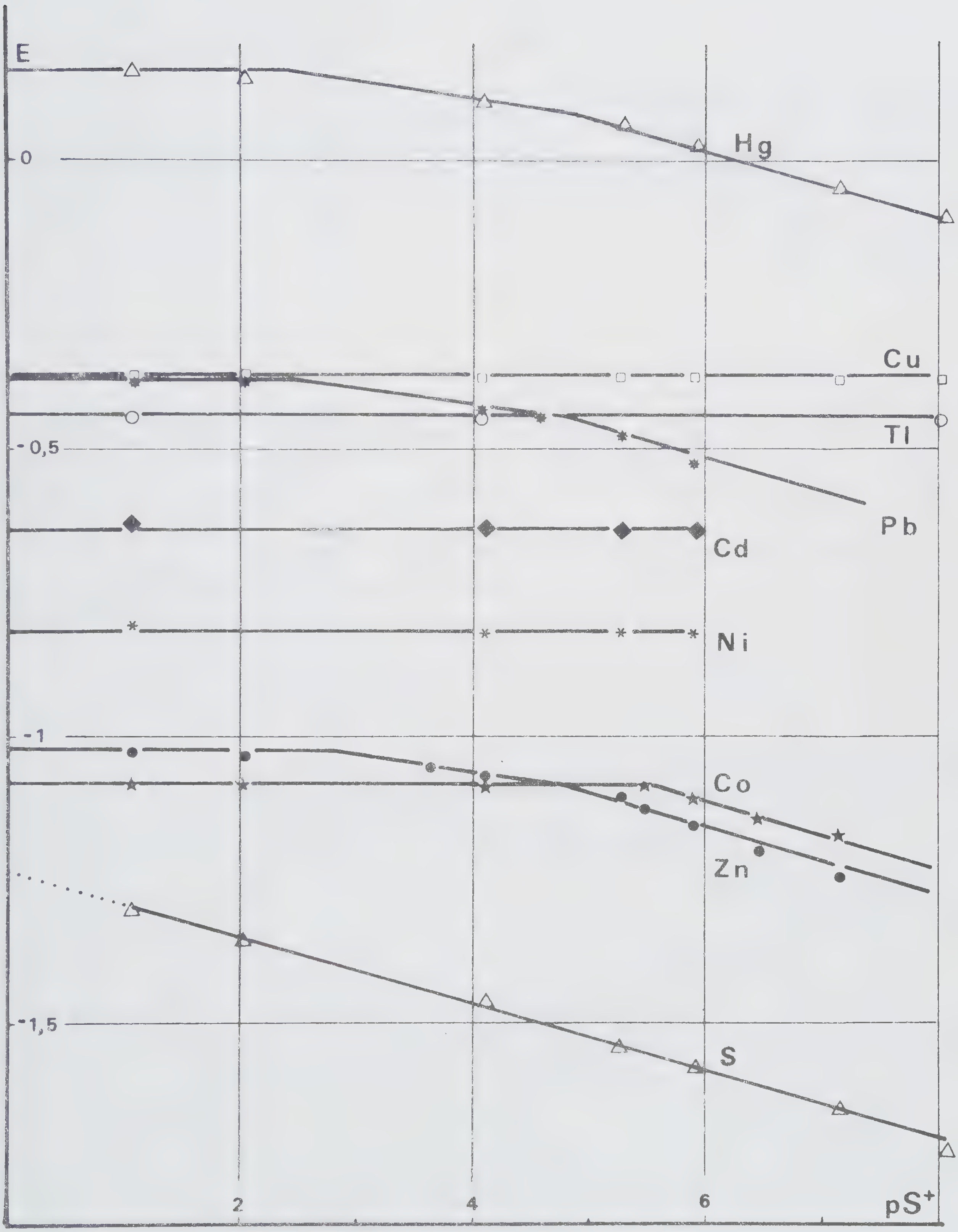
Les différents systèmes Zn^{II}/Zn^0, Cd^{II}/Cd^0, Pb^{II}/Pb^0, Ni^{II}/Ni^0, Co^{II}/Co^0, Cu^{II}/Cu^0, Tl^{I}/Tl^0 ont ainsi été étudiés dans les mélanges eau-pyridine titrant jusqu'à 68,2% en amine, et pour des acidités variant entre $|H^+| = 0,1$ et $|OH^-| = 0,1$ de manière à pouvoir dresser des diagrammes potentiel -pH dans chaque solvant mixte. Comme dans le cas précédemment examiné des quinones, la solution contenant le cation ($C = 10^{-4}$ M) et le mélange tampon ($C = 10^{-2}$ M) a été rendue conductrice par addition de KNO_3 de telle sorte que la force ionique soit 0,1.

Pour chaque système, les différentes valeurs de $E^1/_2$ (repérées par rapport à l'ECS aqueuse) sont consignées dans le tableau VIII - 3 de l'annexe, et la figure VIII-10 illustre ces mêmes résultats. Les graphes suggèrent plusieurs remarques, que nous allons examiner en détail.

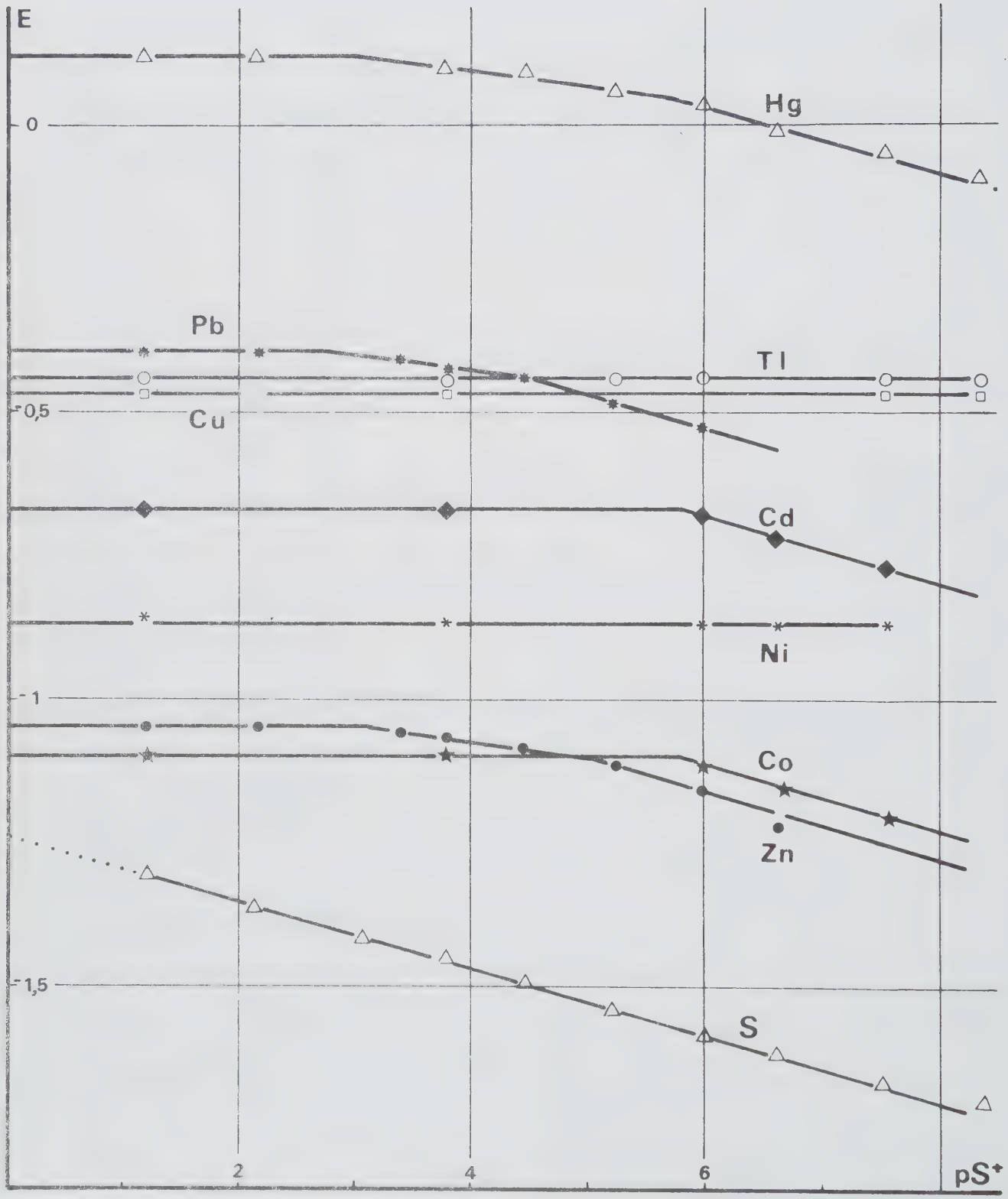
4.2 - Domaine d'électroactivité utilisable

Dans chaque solvant mixte, le domaine d'électroactivité est limité par le mur d'oxydation du mercure et par le mur de réduction des protons. Son étendue, d'environ 1,5 V, est évaluée entre des intensités anodiques et cathodiques constantes, égales à 0,1 µA.

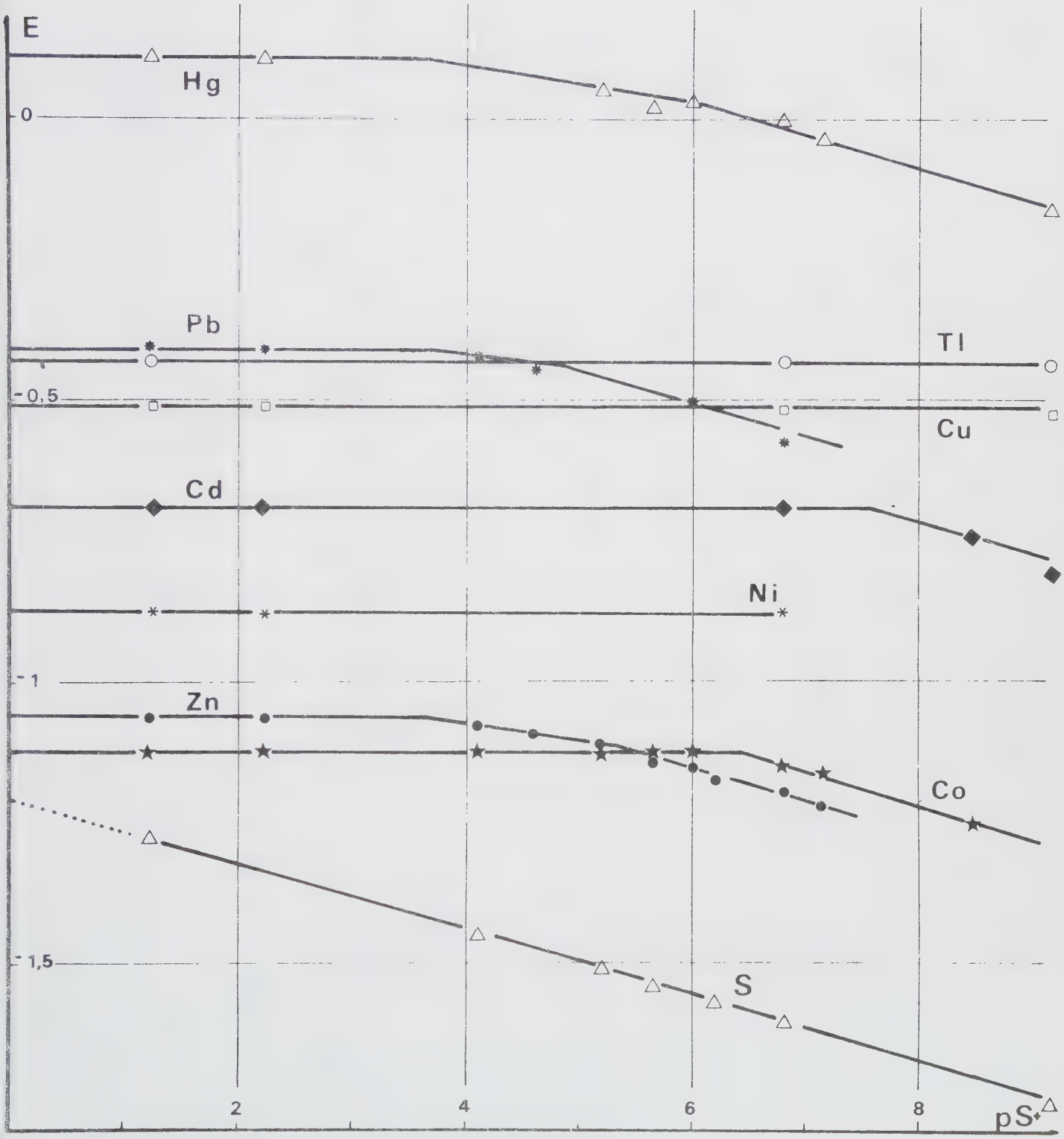
Pour le mercure, la position du mur d'oxydation varie avec l'acidité du milieu et avec la composition du solvant. Toutefois, vers les milieux acides, la position ne dépend que de la teneur en pyridine. Vers les milieux basiques



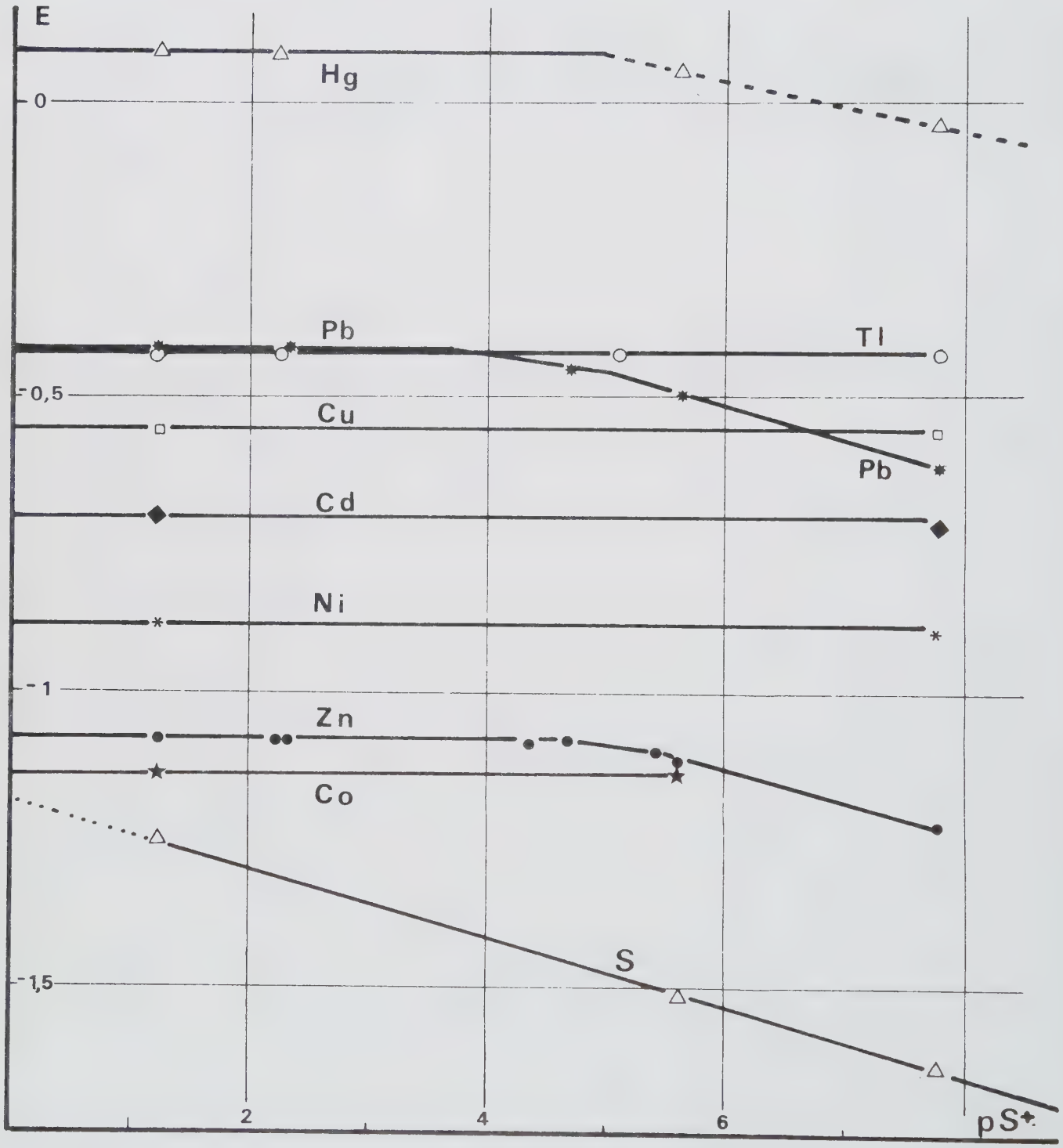
VIII -10 a [x = 9,6]



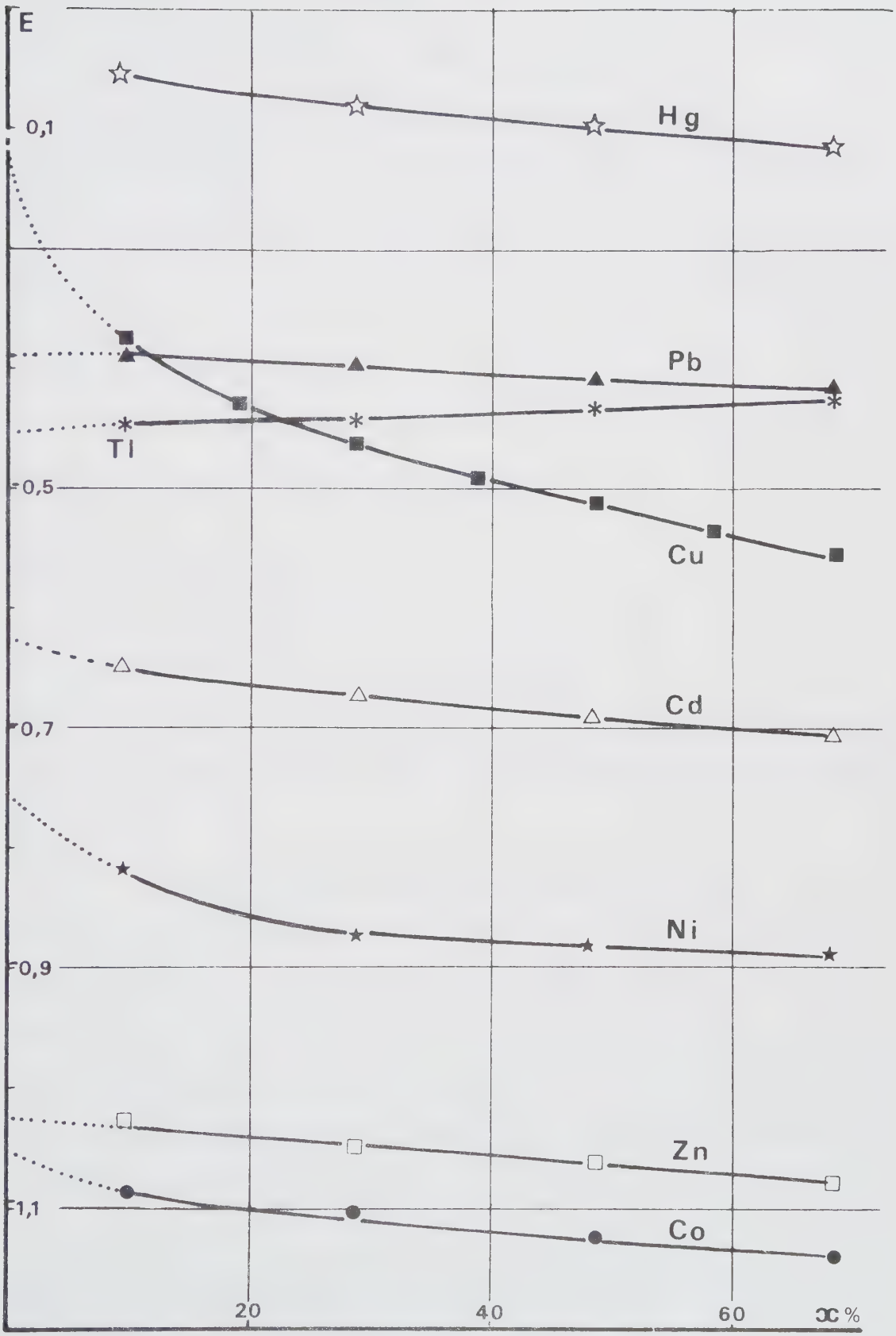
VIII - 10 b [∝ 28,8]



VIII - 10 c [$x_z = 48,5$]



VIII - 10 d [x = 68,2]


E
0,1
Hg
Pb
Tl
0,5
Cu
Cd
0,7
Ni
0,9
Zn
1,1
Co
20
40
60
x %

le pied de la vague est décalé vers les potentiels réducteurs à raison de 29 et 58 mV par unité d'acidité, ce qui nous a permis de tracer un diagramme analogue aux diagrammes potentiel-pH des différents cations.

De la même manière, nous avons observé que la réduction des différentes solutions tamponnées s'opérait à des potentiels variant de 58 mV par unité pH, et pratiquement non affectés par la composition du solvant. Ceci indique que la réduction des protons sur une électrode de mercure s'effectue avec une surtension nulle, ou avec une surtension constante, indépendante du solvant. Corrélativement, l'écart entre les valeurs de potentiel relatives à $|S^+| = 10^{-1}$ et $|S^+| = \frac{K_S}{10^{-1}}$ conduisent à des résultats qui s'accordent parfaitement avec les mesures de produit ionique.

4.3 - Potentiel normal apparent

Dans un domaine assez vaste d'acidité, les divers systèmes rédox étudiés sont indépendants du pH. Il s'ensuit que les valeurs de $E^1/_2$ à $pS^+ = 0$ sont caractéristiques du système et constituent un repère qui permet de suivre les effets de la composition du solvant, et de comparer les uns aux autres les différents couples.

Tous les systèmes étudiés (à l'exception du thallium (I)) sont déplacés vers les potentiels réducteurs, ce qui indique une stabilisation du cation, à mesure que le solvant s'enrichit en amine, et correspond à une observation générale en présence d'autres solvants organiques (fig. VIII-II). Dans la représentation E^0-x, les graphes relatifs au zinc, au cadmium, au plomb et au thallium s'extrapolent à l'eau pure à la valeur généralement admise dans la littérature ([3a]), tandis que les autres cations sont fortement stabilisés.*

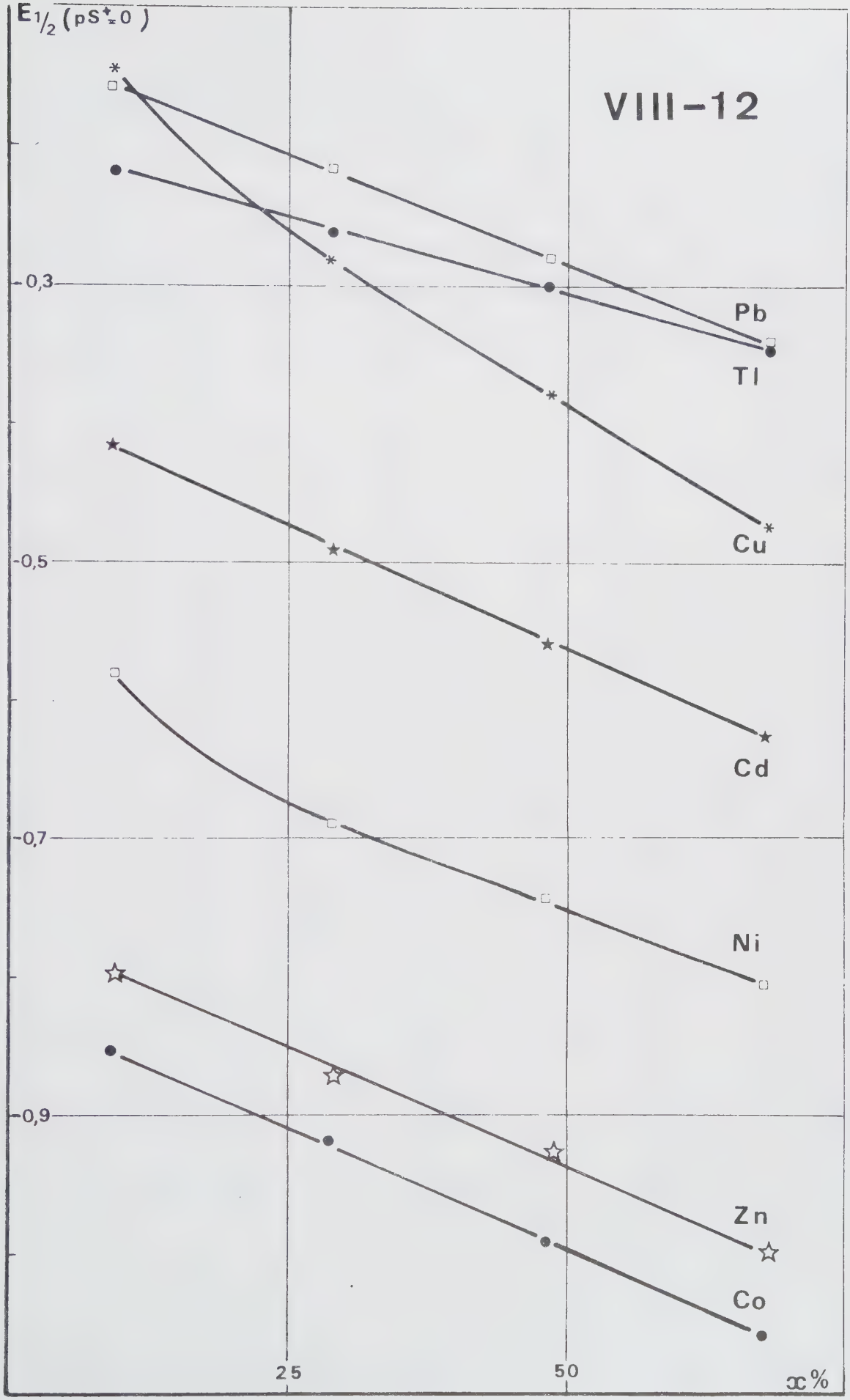
* Il est à noter toutefois que nos valeurs de potentiel normal apparent, sont, dans tous les cas très compatibles avec les valeurs de $E^1/_2$ reportées par Meites ([3b]) pour les solutions aqueuses tamponnées par le couple Py/Py HCl 0,1M.

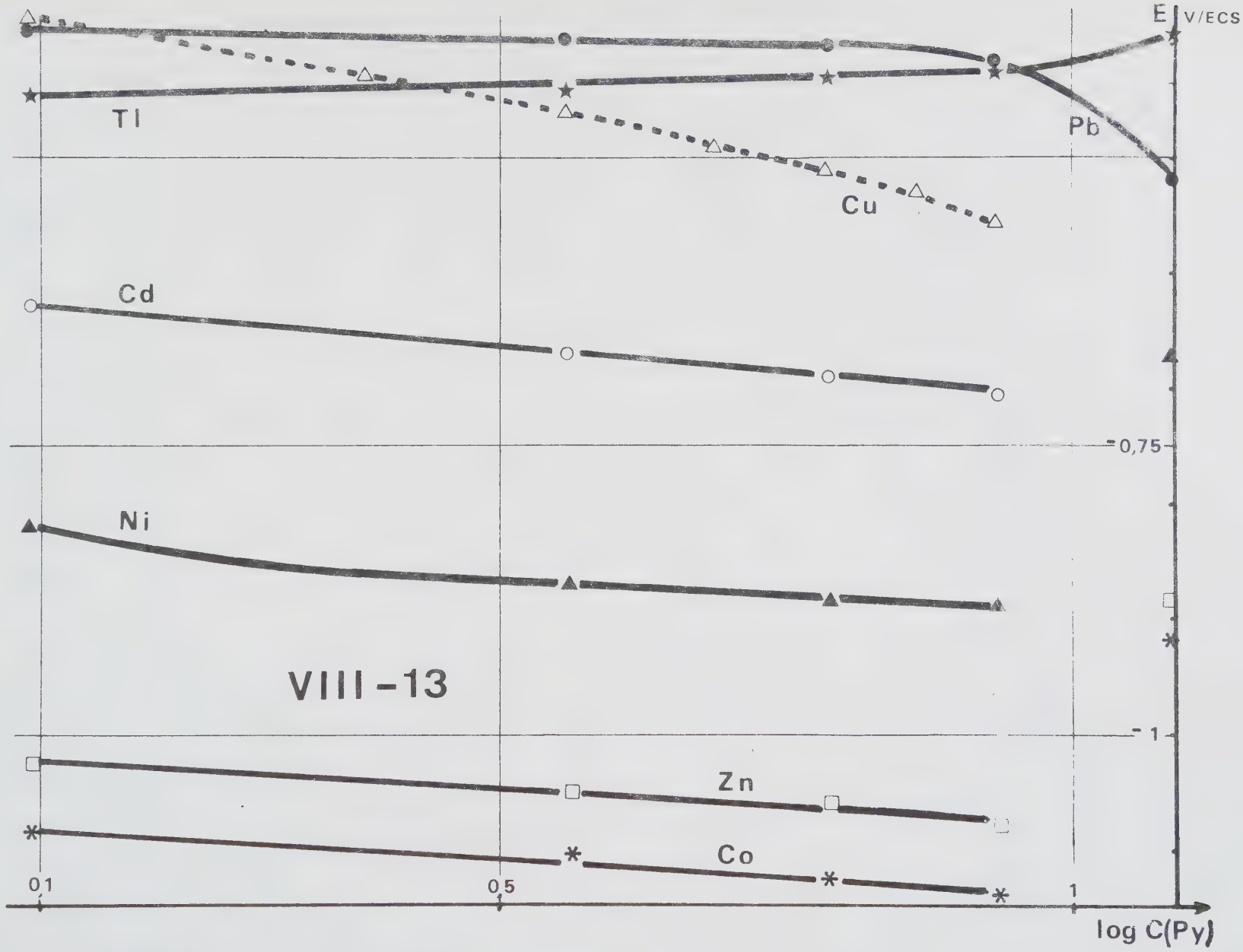
Il apparaît ainsi que l'ordre des cations dans l'eau ([3a]) : (Hg, Pb, Tl, Ni, Co, Cd, Zn) est remplacé, pour $9,6 \leq x \leq 68,2$, par la séquence (Hg.Pb.Tl.Cd.Ni.Zn.Co) ce qui indique une inversion de Ni et Co par rapport à Cd et Zn dès les premiers pourcents en amine. Par ailleurs, le cuivre est plus oxydant que le plomb ou le thallium pour $x = 9,6$, mais devient plus réducteur que ces deux cations dès $x = 28,8$. Enfin, les potentiels normaux apparents du plomb et du thallium se rapprochent l'un de l'autre et l'inversion des potentiels a lieu pour $x > 68,2\%$.

Les mêmes conclusions sur le comportement relatif des différents cations découlent de la représentation en échelle de Strehlow (fig. VIII-12).

Peu de renseignements sont disponibles dans la littérature récente sur le comportement des cations dans la pyridine anhydre ([4],[5]) ; nous discuterons l'accord de nos résultats avec des valeurs déjà publiées lors de l'examen de chaque cas particulier (voir annexe).

Par contre, un nombre important d'articles traite des solutions aqueuses diluées de pyridine et les constantes d'instabilité β sont obtenues par différentes méthodes (spectrophotométrie et potentiométrie), ainsi que le nombre moyen $\bar{n}$ de coordinats Py. Dès les faibles concentrations en pyridine (C(Py) 0,1M), les valeurs de $\bar{n}$ indiquent que plusieurs molécules d'amine sont déjà liées au cation ; toutefois, lorsque les mesures potentiométriques correspondantes ont été réalisées en milieu "neutre", sans fixer l'acidité, les résultats peuvent être entachés d'une erreur dûe aux propriétés acido-basiques du cation.
A partir de nos déterminations de potentiel normal apparent nous avons dressé les graphes $\Delta E^{1}/_{2} = f\{\log C(Py)\}$ (fig. VIII - 13) : la pente des droites obtenues conduit également à une estimation de $\bar{n}$, sous réserve que l'on puisse assimiler concentration et activité de la pyridine dans des solutions aussi riches en cosolvant organique. Les valeurs de $\bar{n}$ sont ainsi toujours inférieures à l'indice de coordination maximum, mais ne s'accordent pas dans tous les cas avec les résultats issus de mesures potentiométriques pour les raisons que nous avons invoquées.


$E_{1/2}$ (pS$^+$=0)
VIII-12
-0,3
-0,5
-0,7
-0,9
Pb
Tl
Cu
Cd
Ni
Zn
Co
25
50
x%


E V/ECS
Tl
Pb
Cu
Cd
Ni
VIII-13
Zn
Co
-0,75
-1
0,1
0,5
1
log C(Py)

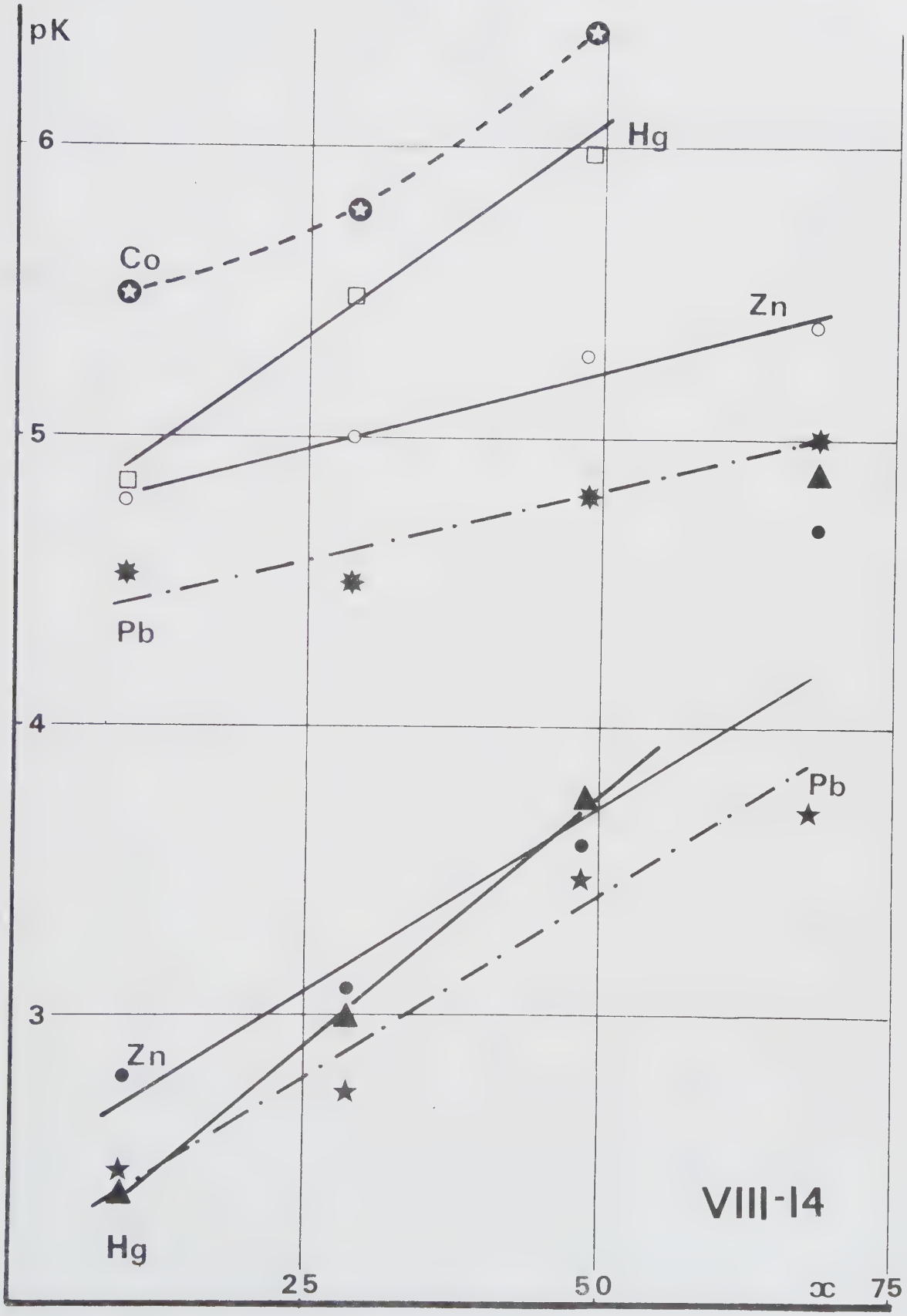
L'étude particulière des cations, détaillée en annexe, fait apparaître qu'à l'exception du thallium et du plomb (à un degré moindre) tous les cations étudiés sont stabilisés par addition de pyridine. La figure VIII-11, qui reporte des graphes analogues à des courbes de titrages potentiométriques des cations par l'amine, ne met pas en évidence dans le domaine exploré, de sauts de potentiel qui correspondraient à la formation de complexes successifs de constantes β assez différentes. Les courbes obtenues sont en effet monotones, régulièrement décroissantes et ne présentent pas de palier ; ceci implique soit la formation de complexes successifs de constantes très voisines, soit la formation d'un seul complexe. Les renseignements bibliographiques ainsi que l'influence du milieu sur les coordinats, régie par la loi d'action de masse, permettent d'écarter la première hypothèse. Par ailleurs, les seules variations importantes de potentiel sont situées entre les valeurs reportées par les tables ([3]), de E_{π^0} et de $E^1/_2$ en milieu Py/Py HCl 0,1M (c'est-à-dire pour $x << 9,6$) et l'on peut raisonnablement avancer qu'un seul aquo-complexe est formé entre 9,6 et 68,2% en pyridine. Ce complexe possède de plus un nombre maximum de ligandes Py compatible avec la présence d'eau, comme on pouvait le prévoir par la simple application de la loi d'action de masse. Pour la plupart des cations examinés, les complexes octaédriques hexapyridinés ont été préparés à l'état solide mais n'ont pas fait l'objet d'études en solution aqueuse.
Il s'ensuit que les indications sur la solvatation des espèces fournies par la figure VIII-13, doivent être interprétés avec prudence, pour les raisons que nous avons déjà indiquées, même si les valeurs de $\bar{n}$ demeurent toujours inférieures à l'indice de coordination maximum. Ainsi un cation hexacoordiné, possédant 2 acidités par l'intermédiaire de 2 molécules d'eau, ne peut-il être entouré que de 4 molécules de Py au maximum (sauf à admettre un mécanisme de substitution de Py par OH^- en milieu basique) ; la description d'un 5è complexe et le calcul de la constante correspondante β_5 ne peuvent apparaître que comme improbables et résultant d'une interprétation erronnée des résultats expérimentaux.

Ce cas correspond en particulier à celui du cobalt pour lequel les valeurs de β_5, E_{π^0}, $E^1/_2$ (PyHCl/Py 0,1M) ne conduisent pas à des valeurs acceptables de C(Py).

4.4 - Acidité des cations

Dans les différents mélanges étudiés, les propriétés acido-basiques des cations métalliques se manifestent de plusieurs manières. Certains systèmes, comme celui du nickel, présentent des signaux polarographiques à potentiel constant dans un solvant mixte donné, et le diagramme potentiel -pH correspondant est réduit à un segment de droite. Toutefois, les hauteurs de vagues décroissent vers les milieux alcalins jusqu'à disparaître totalement par suite de la formation d'hydroxydes non électroactifs, ou précipités. Pour d'autres systèmes, la hauteur de vague est pratiquement constante, mais $E^1/_2$ varie avec l'acidité à raison de 29 ou 58 mV par unité pH, ce qui indique que, pour des réactions biélectroniques, 1 ou 2 protons sont engagés dans le processus de réduction. L'espèce oxydée se présente ainsi sous trois formes, en négligeant les ligandes Py et H_2O qui n'interviennent pas : $(M^{II},(H_2O)_2)^{++}$, $(M^{II}, OH, H_2O)^{+}$, $(M^{II},(OH)_2)$ et l'on passe de l'une à l'autre par échange de protons. Les systèmes acido-basiques successifs sont de deux types MH_2^{++}/MH^+ et MH^+/M, ce dernier étant formellement de même nature que le couple amine/aminium.

Les cations métalliques solvatés, comme le cobalt II, le zinc II, le cadmium II, le plomb II, et avec les réserves que nous avons exprimées, le mercure II, apparaissent donc comme une nouvelle famille d'indicateurs acide-base, dont nous pouvons examiner les variations de pK_a avec la composition du solvant (fig. VIII-14). Tous les graphes ainsi représentés sont croissants avec la teneur en pyridine. Les courbes relatives aux acidités correspondantes du zinc et du plomb sont grossièrement parallèles, mais l'écart entre les pK_a successifs diminue, les deux acidités ayant tendance à se confondre, ce qui dénote un comportement assez exceptionnel, puisqu'en solvant mixte, l'effet inverse est ordinairement observé.


pK
6
5
4
3
Co
Hg
Zn
Pb
Pb
Zn
Hg
VIII-14
25
50
75

Dans le cas du mercure, par contre, les deux acidités varient de façon similaire et les courbes représentatives sont parallèles. L'étude des tampons détaillée au chapitre V, a montré que les pK_a des couples amine/aminium étaient pratiquement indépendantes du mélange solvant et que les graphes correspondants étaient horizontaux en première approximation. Les pK_a de la seconde ionisation des cations Pb^{II} et Zn^{II} (couples $M^{II}H^+/M^{II}$) varient d'une demi-unité pK dans tout le domaine exploré, ce qui n'est pas incompatible avec les résultats acquis par ailleurs, étant donné la difficulté de détermination des constantes d'acidité dans ce cas. Par contre, si l'on s'en tient à la théorie électrostatique, les pK_a de la première acidité ($M^{II}H_2^{++}/M^{II}H^+$) devraient décroître à mesure que le solvant s'enrichit en amine, à l'inverse de ce qui est observé. L'explication d'un tel comportement doit donc être recherché à l'aide de considérations autres qu'électrostatiques.

On peut remarquer par ailleurs sur la figure VIII-10 que les portions des graphes relatifs au plomb et au zinc, de pente 58 mV/unité pS^+, sont pratiquement équidistantes, quelle que soit la composition du solvant. Ces portions de diagramme sont de plus situées à des potentiels quasiment constants vis à vis du mur de réduction des protons, ce qui implique que le potentiel normal apparent de la réaction sans charge :

$$M^{II}(OH)_{2\ solv} + H_2 \rightleftarrows M^0\ (Hg) + 2H_2O$$

résultant du couplage de

$$M^{II}(OH)_{2\ solv} + 2e^- \rightleftarrows M^0(Hg) + 2\ OH^-$$

avec : $H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e^-$

est indépendante du milieu en première approximation, alors que nous avions observé des variations plus significatives dans le cas des quinones.

Cette réaction équilibrée fournit de plus des renseignements sur la variation de stabilité des espèces avec la teneur en solvant organique. En effet, lorsque x croit, l'activité de M^0 dans le mercure demeure inchangée puisqu'il s'agit

d'une phase différente, mais l'activité de l'eau diminue. Il résulte de l'application de la loi d'action de masse que l'activité de $M^{II}(OH)_2$ décroît : $M^{II}(OH)_2$ se trouve donc déstabilisé lorsque le milieu s'enrichit en pyridine. La figure VIII-14 indique que la quantité $pK_1 + pK_2$ augmente avec x ; le passage de $M^{II}H_2^{++}$à$M^{II}(OH)_2$ est ainsi plus difficile, ce qui signifie que $M^{II}H_2^{++}$ est moins affectée que l'espèce précédente si l'effet du milieu s'exerce dans le même sens, ou même qu'elle peut se trouver stabilisée par la pyridine. L'espèce intermédiaire $M^{II}H^+$, qui est la moins stable des espèces oxydées, se trouve plus fortement déstabilisée que $M^{II}(OH)_2$.

4.5 - Conclusion

L'étude polarographique de la réduction de cations métalliques dans les mélanges eau-pyridine a permis de dresser les diagrammes potentiel-pH correspondants, et de mettre en évidence le comportement particulier de certains d'entre eux. L'évolution du potentiel normal apparent avec la composition du solvant montre, si l'on ne tient pas compte du potentiel de jonction, que ces cations sont généralement stabilisés par addition d'amine, mais qu'à l'exception du cuivre, cette stabilisation ne joue que sur une cinquantaine de mV dans les milieux mixtes étudiés ($9,6 \leq x \leq 68,2$) c'est-à-dire après l'addition initiale d'amine qui correspond aux effets les plus marqués). Le thallium présente un comportement particulier et l'emploi du couple Tl^0/Tl^I a été envisagé comme couple de référence indépendant du solvant, mais, bien que similaire au système ferrocène/ferricinium, il conduit à des résultats différents.

Les propriétés acido-basiques de certains cations ont été également mises en évidence et ont pu être suivies en fonction de la teneur en amine du milieu. L'écart entre les acidités successives d'un même cation tend à décroître

ce qui correspond à un comportement inhabituel pour des polyacides. A notre connaissance, une telle propriété n'a pas encore été mise en évidence pour des composés susceptibles de donner des liaisons très fortes avec le solvant, et la possibilité de complexation risque de modifier notablement les conclusions qui découleraient de considérations électrostatiques.

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE VIII - 4ème partie

1 - J.L. BRISSET et P. LETELLIER - Résultats non publiés.

2 - H. TAUBE - Chem. Rev. 1952, 50, 69.
J.P. HUNT et H. TAUBE - J. chem. Phys. 1960, 33, 206.

3a - G. CHARLOT - L'analyse qualitative et les réactions en solution - Paris 1963, Masson Ed.

b - L. MEITES - Polarographic Techniques - New York 1967 - J. Wiley & Sons Ed.

4 - A. CISAK et P.J. ELVING - J. electrochem Soc. 1963, 110, 160.

5 - G.H. AYLWARD, R.W. LEE et E.C. WATTON - J. chem. Soc. D 1970, 1594.

4ème PARTIE.

IX - NOTES COMPLEMENTAIRES SUR QUELQUES COMPLEXES DU FER

L'étude des différents cations métalliques a permis de souligner que les propriétés acido-basiques étaient dues à la présence de coordinats aqueux. D'une manière plus générale, un complexe - au sens classique du mot - peut posséder également ces propriétés à condition qu'un ligande au moins soit constitué par une molécule d'eau. De plus, dans un solvant complexant, le remplacement éventuel d'un ligande aqueux par une molécule de solvant donne naissance à une autre espèce dont les propriétés ne sont, par conséquent, pas formellement comparables à celles du produit initial dans l'eau.

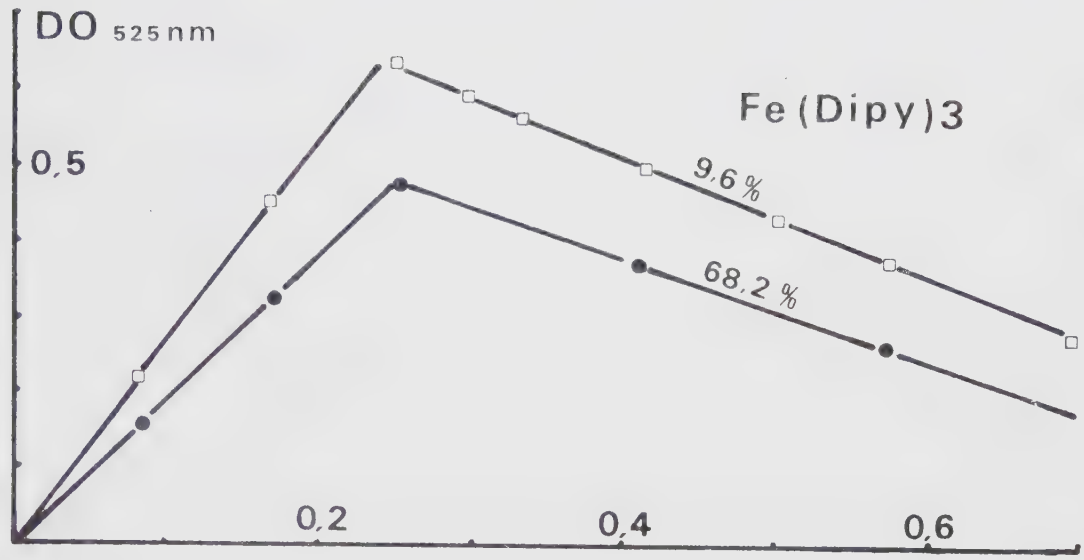
La littérature est assez pauvre en études systématiques orientées dans cette direction, et relatives à divers mélanges d'eau et d'amines ([1-3]). Certains travaux ont été effectués dans des milieux dont l'acidité était fixée, soit en opérant dans le solvant "neutre" ([1]) qui se trouve tamponné du fait de la valeur élevée du produit ionique, soit en ajoutant ([2]) des quantités connues de bases ou d'acides forts. Dans les mélanges eau-pyridine ([3]) il n'a pu être tenu compte des propriétés acido-basiques de la solution, les valeurs du produit ionique n'étant pas connues à l'époque. Les auteurs ([3]) ont toutefois indiqué la nécessité d'opérer en milieu acide (non précisé) pour éviter la précipitation, ce qui montre bien qu'il existe compétition entre les molécules d'eau, de pyridine et les ions halogénures (pseudo halogénures) pour occuper au moins 1 site de coordination des ions mercuriques examinés. La résolution de ce problème aurait d'ailleurs demandé un nombre très élevé d'expériences puisqu'il existe 3 variables à contrôler : $|H^+|$, $|X^-|$, $|Py|$.

Nous avons tenté de vérifier a contrario le rôle des ligandes aqueux en considérant des édifices dont tous les sites de coordination sont occupés par des ligandes autres que l'eau. De tels produits ne devraient pas présenter de propriétés acido-basiques (sous réserve d'éventuelles réactions anti-basiques résultant de l'attaque d'un oxhydrile) et ceci rejoint l'idée de Strehlow lorsqu'il a proposé le couple ferrocène/ferricinium comme exemple d'édifice volumineux, peu affecté par la solvatation donc par l'acidité. Nous nous sommes donc intéressés à deux types de complexes : d'une part des composés d'association du Fer II et du dipyridile ou de la 1-10 phénanthroline et d'autre part au système ferrocyanure/ferricyanure et nous avons choisi les méthodes d'investigation qui nous ont paru adaptées à chaque cas.

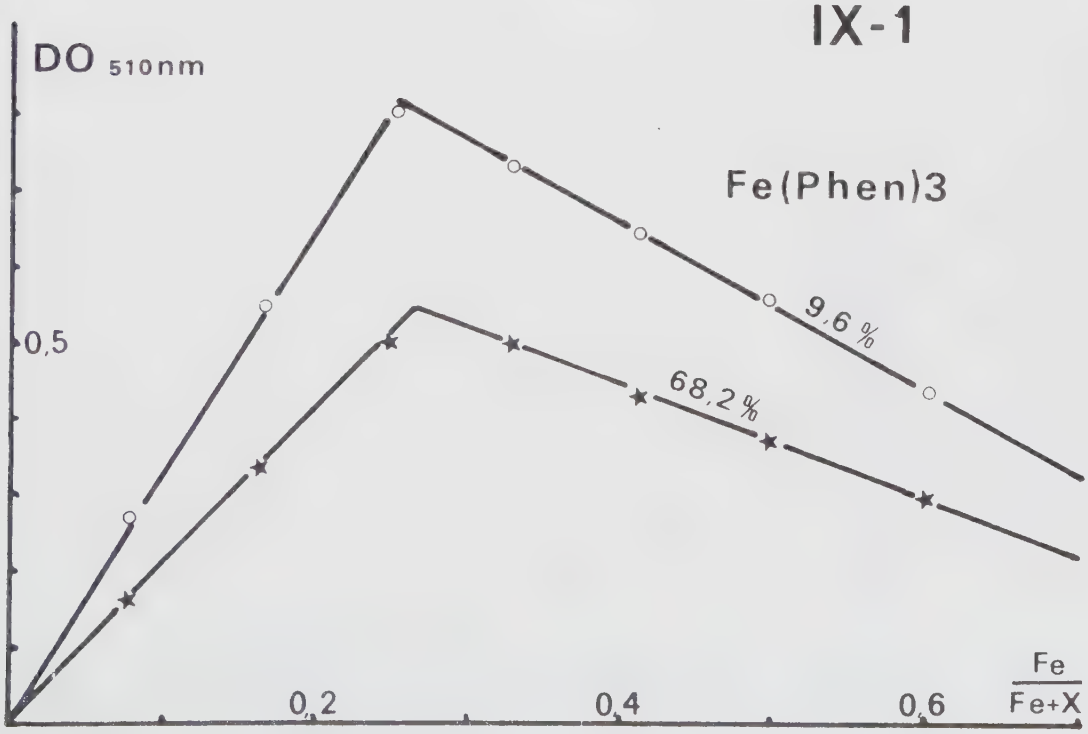
I - Systèmes Fe (II) - dipyridile ou Fe (II) - 1-10 phénanthroline.

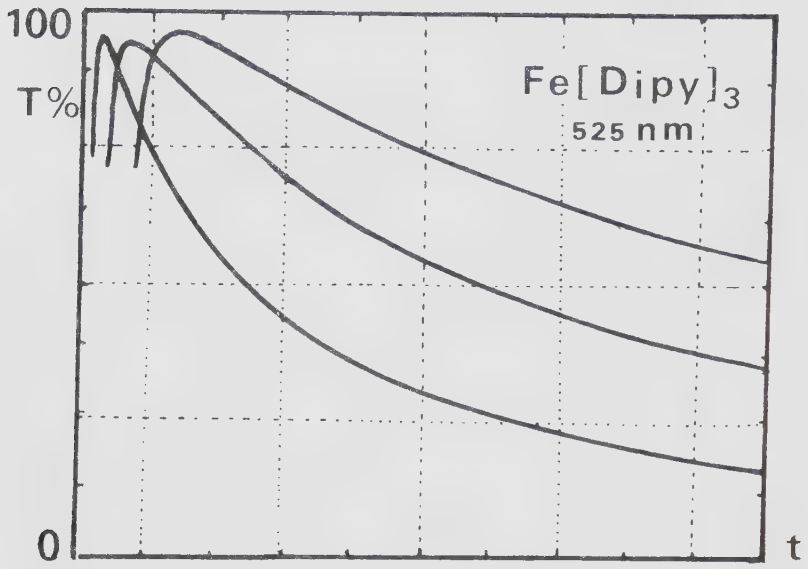
Partant de solutions aqueuses acides fraîchement préparées de Fe(II) et de solutions pyridiniques de complexant, nous avons montré par la méthode de Job que les composés 1:3 se formaient entre 0 et 68,2% en pyridine(Fig. IX-1). Les résultats sont par contre moins nets lorsque la solution n'est pas préparée juste avant l'emploi et l'on peut envisager la formation d'un complexe 1:2. Ceci est vraisemblablement dû à l'hydrolyse du fer (II) et à l'inertie d'un groupe OH^- vis à vis de l'attaque par un ligande bidenté dipy ou o.phen.

Ces résultats ont été confirmés par des études de cinétique rapide à flux stoppé. Les trois étapes bien distinctes (fig. IX-2) qui sont mises en évidence peuvent être attribuées à la fixation successive de 3 molécules de complexant : la 1ère étape très rapide, est partiellement masquée par le temps de mélange entre la phase aqueuse et la phase organique et elle correspond à la formation d'un composé qui absorbe fortement à la longueur d'onde d'absorption maximum du complexe 1:3. La seconde étape est également rapide, assez difficilement exploitable pour des mesures cinétiques précises et correspond à la formation d'un produit à faible absorption ; la 3ème étape a un temps de demi-réaction de l'ordre de 50 à 125 msec.


DO 525nm
0,5
Fe(Dipy)3
9,6 %
68,2 %
0,2
0,4
0,6

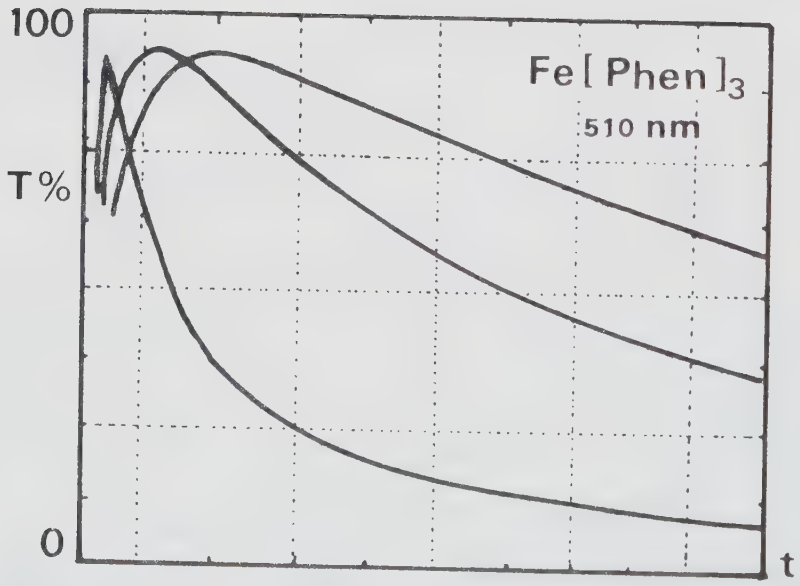
IX-1


DO 510nm
0,5
Fe(Phen)3
9,6 %
68,2 %
0,2
0,4
0,6
Fe
Fe+X



IX - 2

α(Py)=9,6



La composition du solvant mixte ne modifie pas l'allure des courbes mais la 3ème étape est sensiblement ralentie lorsque le milieu s'enrichit en amine (x = 68,2). C'est ainsi que lorsqu'on verse sur quelques cristaux de sulfate ferreux une solution pyridinique de complexant, la coloration rouge est très lente à apparaître et son intensité est beaucoup plus faible qu'en solution hydroorganique. L'addition d'une goutte d'eau augmente considérablement la coloration. Ce phénomène peut être justifié par la modification de la constante diélectrique (effet à vrai dire assez faible), le milieu devenant plus dissociant, et par la diminution beaucoup plus rapide de l'alcalinité. Une expérience simple permet de classer l'importance des facteurs : si, à une solution pyridinique (anhydre) contenant du Fe^{II} et du complexant, on ajoute un sel d'ammonium quaternaire (a), une goutte d'eau (b), ou un acide fort anhydre comme l'acide toluène sulfonique (c), une coloration rouge n'apparaît que dans les cas (b) et (c), et encore est-elle plus intense en (c), ce qui établit l'influence prépondérante des protons.

En se plaçant dans le cas où la formation des complexes FeX_3 est totale, c'est-à-dire en opérant en milieu acide 0,1 M pour éviter l'hydrolyse du fer, et en excès de complexant par rapport à la stoechiométrie de la réaction, nous avons tracé les droites de Beer à la longueur d'onde d'absorption maximum après avoir vérifié que les spectres étaient indépendants de la teneur en pyridine. Pour les complexes $Fe(dipy)_3$ et $Fe(phen)_3$, les droites obtenues sont caractéristiques de l'espèce étudiée et indépendantes de la composition du solvant ($9,6 \leqq x \leqq 68,2$) ; les coefficients d'absorption molaire ont pour valeurs respectives 86335 $mole^{-1}\ dm^2$ et $1,15\ 10^5\ mole^{-1}\ dm^2$ à 525 nm et 510 nm.

Nous avons alors utilisé ces droites de calibrage pour déterminer la quantité de complexe formé à partir de solutions synthétiques proches de la stoechiométrie. Connaissant alors les concentrations $C(FeX_3)$ en complexe $C_0 - C(FeX_3)$ en fer non complexé et $C'_0 - 3\ C(FeX_3)$ en complexant libre,

il est facile de déduire la constante globale apparente de dissociation du complexe

$$K_{app} = \frac{C(Fe).C^3(X)}{C(FeX_3)} = \frac{\left(C_0 - C(FeX_3)\right)\left(C'_0 - 3\,C(FeX_3)\right)^3}{C(FeX_3)}$$

qui régit l'équilibre entre espèces en solution

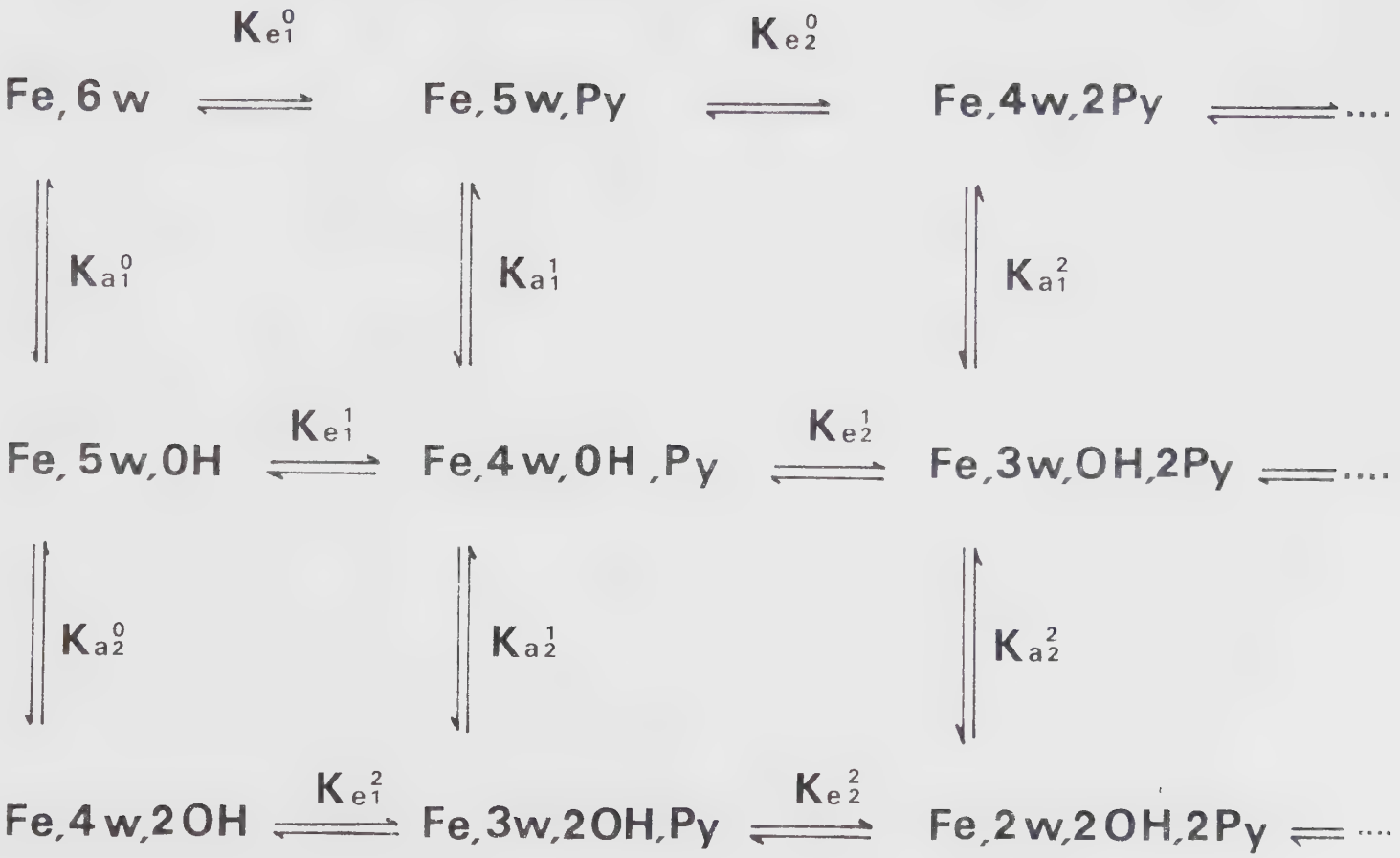
$$FeX_3 \rightleftarrows Fe^{III} + 3\,X$$

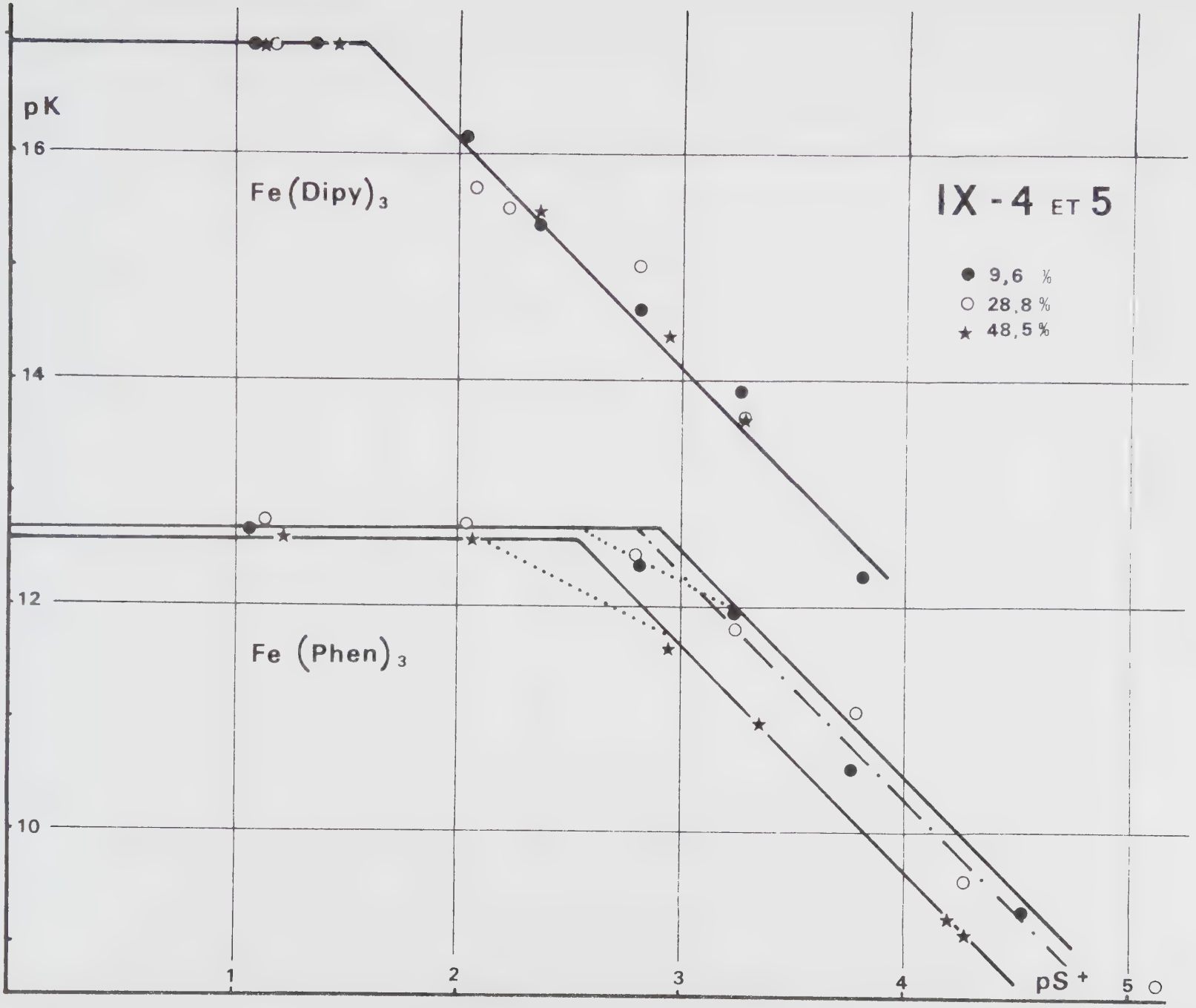
K_{app} est une grandeur apparente puisque C(Fe) se rapporte au fer non complexé par X, et qu'il faut tenir compte a priori des propriétés acido-basiques du fer et des propriétés complexantes de la pyridine.

Une première manière d'aborder le problème consiste à supposer qu'il existe une compétition entre les formations de FeX_3 et les différents hydroxydes $FeOH^+_{solv}$ et $Fe(OH)_{2\,solv}$ et ceci laisserait considérer OH^- comme une particule complexante au même titre que X. Divers équilibres (fig. IX-3) sont alors mis en jeu et les constantes correspondantes (en n'explicitant pas la charge des ions pour alléger l'écriture) permettent d'exprimer la constante apparente K_{app}. Dans la notation employée Ke désigne un échange de ligandes eau (w) - pyridine (Py) et K_a se rapporte à ces échanges de protons. La signification des indices supérieur et inférieur résulte immédiatement de l'examen de la fig. IX-3. Dans ces conditions, la constante apparente et la constante vraie sont liées par la relation

$$\frac{K_{app}}{K_{vrai}} = \sum_j \left\{ 1 + \frac{K_{a1}{}^j}{(H^+)} + \frac{K_{a1}{}^j\, K_{a2}^j}{(H^+)^2} \right\} \left(\frac{Py}{w}\right)^j \prod_{j=0}^{j} Ke^{0}{}_{j}$$

Ainsi posée, cette expression est assez difficilement exploitable en absence de toute hypothèse simplificatrice, du simple fait qu'elle tient compte de l'existence simultanée d'un nombre important d'espèces. Si l'on suppose que sont prédominants les équilibres d'échange de ligandes sur les espèces $Fe_{,(6-n)}W_{,n}Py$ non hydroxylées et les équilibres d'échange de protons sur le fer hexahydraté (soit les constantes Ke^0 et Ka^0 l'expression de K_{app} devient


K_{e1}^{0}
K_{e2}^{0}
Fe, 6 w
Fe, 5 w, Py
Fe, 4 w, 2 Py
....
K_{a1}^{0}
K_{a1}^{1}
K_{a1}^{2}
K_{e1}^{1}
K_{e2}^{1}
Fe, 5 w, 0H
Fe, 4 w, 0H , Py
Fe, 3 w, OH, 2 Py
....
K_{a2}^{0}
K_{a2}^{1}
K_{a2}^{2}
K_{e1}^{2}
K_{e2}^{2}
Fe, 4 w, 2 OH
Fe, 3 w, 2 OH, Py
Fe, 2 w, 2 OH, 2 Py
....


pK
16
14
12
10
Fe (Dipy)3
Fe (Phen)3
IX - 4 ET 5
9,6 %
28,8 %
48,5 %
1
2
3
4
5
pS+

$$K_{app} = K_{vrai}\left[1 + \frac{K^0_{a1}}{(H^+)} + \frac{K^0_{a1}\,K^0_{a2}}{(H^+)^2} + K^0_{e1}\frac{(Py)}{(W)} + K^0_{e1}\,K^0_{e2}\frac{(Py)^2}{(W)^2} + \ldots + K^0_{e1}\ldots K^0_{e6}\frac{(Py)^6}{(W)^6}\right]$$

et se décompose en deux termes, l'un dû au solvant, et l'autre à l'acidité du milieu si l'on ne tient pas compte des propriétés acide-base des complexes mixtes

$$K_{app} = K_{vrai}\left[\alpha\left(\frac{1}{(H^+)}\right) + \beta\left(\frac{(Py)}{(H_2O)}\right)\right]$$

Dans un mélange solvant donné, la fonction β est constante et K_{app} varie homographiquement avec l'activité des protons. Il est néanmoins plus simple d'opérer en diagramme bilogarithmique et de représenter

$$-\log K_{app} = p\,K_{app} = f(pH)$$

ce qui conduit à des segments de droite de pentes 0, -1 et -2 si les constantes K_{1a} et K_{2a} sont suffisamment séparées et si les conditions opératoires permettent d'explorer le domaine correspondant d'acidité. La valeur de K vrai dépend alors de la fonction β et elle est accessible à partir de mesures effectuées dans différents mélanges H_2O-Py.

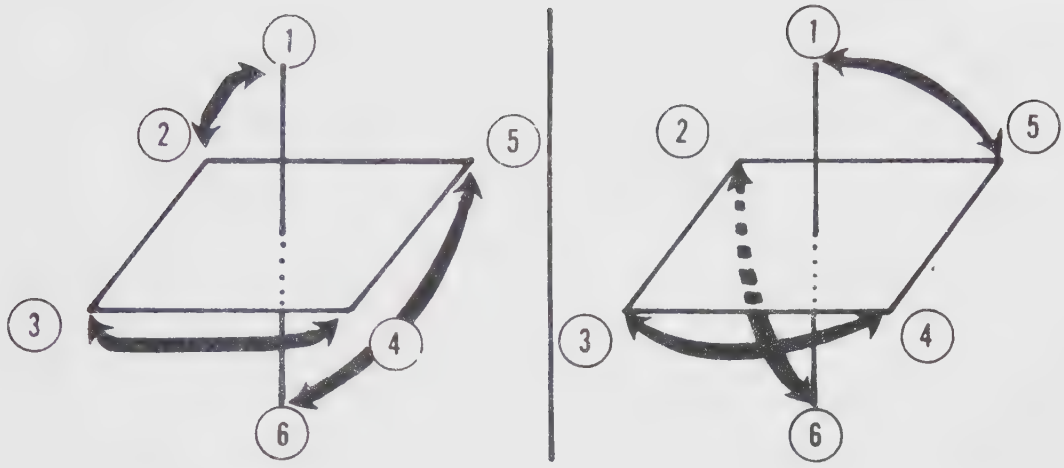
Dans certains solvants ([2]), l'expression de $\alpha\left(\frac{1}{(H^+)}\right)$ semble devoir prendre une forme encore plus simple, limitée aux deux premiers termes et les déterminations de K_{vrai} et K_{1a} s'en trouvent facilitées. Nos résultats expérimentaux sont illustrés par les fig. IX-4 et IX-5 et montrent qu'en milieu hydropyridinique tous les termes de α doivent être considérés. En effet les diagrammes relatifs aux complexes Fe^{II}-1,10 phénanthroline (fig. IX-4) et Fe^{II} dipyridine (fig. IX-5) présentent de grandes analogies et l'on peut distinguer 2 domaines bien définis.

- une région où les valeurs de pK_{app} varient comme $-2pS^+$. Dans cette zône d'acidité peu élevée, l'hydrolyse du fer se développe avec une vitesse non négligeable et la précision des résultats s'en trouve affectée.

- une autre région où la valeur de pK_{app} est constante, et pratiquement indépendante du mélange solvant, ce qui indique que la fonction β varie peu pour les divers solvants mixtes examinés. Les valeurs de pK_{app} s'identifient alors à pK_{vrai} et l'on peut remarquer en comparant les valeurs obtenues (12,6 - 12,8) avec celles qui sont reportées dans la littérature ([4]) pour le milieu aqueux, qu'un effet de stabilisation est obtenu par addition de pyridine et qu'il se situe dans les tout premiers pourcents en amine, comme dans le cas de certains cations métalliques.
- l'existence d'une région de raccordement telle que $pK_{app} \simeq -pS^+$ peut être postulée et concernerait une gamme d'acidité d'une demi unité pS^+ environ. Nous n'avons toutefois pu préciser cette portion de diagramme ni vérifier expérimentalement l'hypothèse par manque de tampon d'acidité convenable.

Toutefois, si ce domaine de raccordement n'existait pas, le processus que nous avons envisagé devrait être précisé. Nous avons supposé que la formation de complexe FeX_3 résultait de la substitution de molécules de complexant X à des molécules d'eau fixées sur le cation, de préférence à la substitution de ligandes X à des coordinats pyridiniques par suite du mode opératoire employé. En effet, les solutions stock de fer ont été réalisées en milieu aqueux, et celles de complexant en milieu pyridinique, ce qui établit que le fer préexiste dans la solution d'étude sous forme d'aquo-complexe (et partiellement d'hydroxyde) avant d'être mis en présence de complexant X, de pyridine ou de tampon. Les études cinétiques ont établi que les échanges de protons étaient des phénomènes rapides ; il est ainsi légitime de poser que l'action des tampons intervient avant le processus de complexation proprement dit, en bloquant l'une au moins des acidités de l'aquo-ion*. La liaison Fe-OH étant assez stable, du fait des forces d'attraction électrostatique,

* Ce phénomène est d'ailleurs prévisible à partir de la valeur de la première constante d'acidité du fer dans l'eau ([5]), soit 8,1, puisque les différents tampons utilisés recouvrent la zône 7-11 environ, en échelle f_H.



IX - 6

IX - 7

$$Fe, 6W \xrightarrow{3X} Fe, X3 + 6W$$

$$\downarrow\uparrow\ 2H^{+}$$

$$Fe, 4W, 2\,OH \xrightarrow{2X} Fe, X2, 2\,OH + 4W$$

elle ne peut être très fortement perturbée par les molécules X et l'on obtient au mieux dans ces conditions la formation d'un complexe FeX_2 solvaté. Ce résultat avait d'ailleurs été pressenti lors de l'application de la méthode de Job à des solutions de fer partiellement hydrolysées.

Des considérations de structure vont permettre de pousser l'analyse plus avant, et de rendre compte de manière satisfaisante de l'influence de l'acidité. Les sites de coordination de l'aquo-ion Fe sont distribués en octaèdre régulier, ce qui confère à l'édifice les propriétés d'une toupie sphérique. La substitution par 3 molécules de ligandes bidentés X conduit à deux conformations (fig. IX-6) symétriques par rapport à un miroir, dont les propriétés optiques sont très certainement voisines puisque les répartitions électroniques des deux isomères sont symétriques. Si l'un des sites de l'aquo-ion (le site N° 1 par exemple) est occupé par un oxydrile, la symétrie de l'édifice diminue puisqu'il existe un axe privilégié 1-6, et la substitution de H_2O par X s'effectue dans le plan équatorial en positions (2,3) et (4,5) de manière à conserver une symétrie élevée. Le site 6 est alors seul occupé par une molécule d'eau et la seule évolution possible lorsque l'alcalinité du milieu augmente est la formation du second hydroxyle. Si la substitution met en jeu le site n° 6 (3-4 et 5-6 par exemple), l'édifice perd alors toute symétrie ; l'énergie mise en jeu par la transformation est d'autant plus importante et la rend d'autant moins probable. De plus la formation de complexe FeX_3 suppose qu'un site d'attaque de X - un atome d'azote porteur d'un doublet électronique - soit plus fortement attiré par l'ion ferreux que l'anion OH^-, ce qui peut être exclu du simple point de vue électrostatique.

Ces considérations établissent que la formation de complexe FeX_3 puisse avoir lieu en milieu acide, lorsque tous les coordinats du fer sont constitués par des molécules d'eau, mais surtout qu'en milieu moins acide l'intermédiaire Fe,5W,OH (fig. IX-3) ne participe pas directement à la réaction.

Ceci justifie en définitive un processus mettant en jeu 2 protons, tel qu'il est résumé sur la figure IX-7. Un tel mécanisme n'avait pas encore été clairement mis en évidence expérimentalement, mais il semble particulier aux solutions pyridiniques puisqu'en milieu eau-hydrazine, d'alcalinité pourtant plus élevée, Bauer ([2]) a retenu un processus différent impliquant un seul proton. Le schéma que nous proposons correspond d'ailleurs à la réaction formelle

$$FeX_3 + 2OH^- \rightleftarrows FeX_2(OH)_2 + X$$

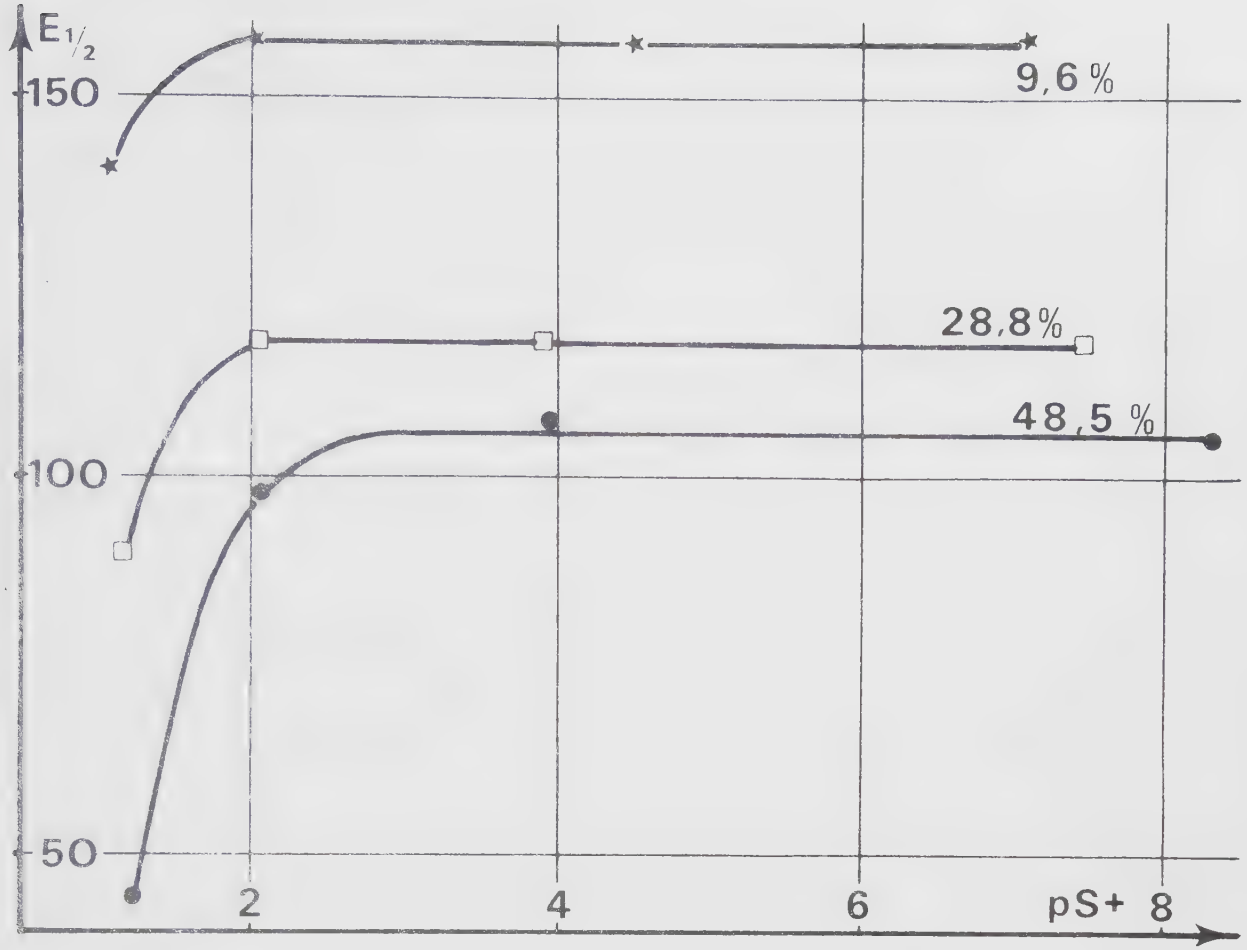
et se trouve parfaitement illustré par les courbes D.O = f(pS$^+$) analogues à des courbes de dosage dont l'analyse par transformée logarithmique conduit à une pente de 2 par unité pS$^+$.

2 - Complexe Fe(III) - Acide salicylique (AS)

Nous avons vérifié par la méthode de Job qu'il se formait dans l'eau un complexe 1:1 dont la longueur d'onde d'absorption maximum est située à 525 nm. Toutefois, en présence de pyridine, la précipitation d'hydroxyde ferrique a considérablement réduit les possibilités d'étude de ce complexe. Nous avons relevé que, dans les mêmes conditions de concentration en FeIII, AS, H^+, les densités optiques relatives aux solutions aqueuses étaient inférieures à leurs homologues en milieu hydropyridinique, (hors du domaine de précipitation). Ceci suggère soit que les molécules de pyridine interviennent dans la solvatation du complexe et augmente la délocalisation électronique c'est-à-dire l'énergie lumineuse absorbée sans modifier la fréquence,ce qui semble peu compatible, soit qu'il se forme un autre complexe qu'en milieu hydropyridinique et la comparaison devient sans objet.

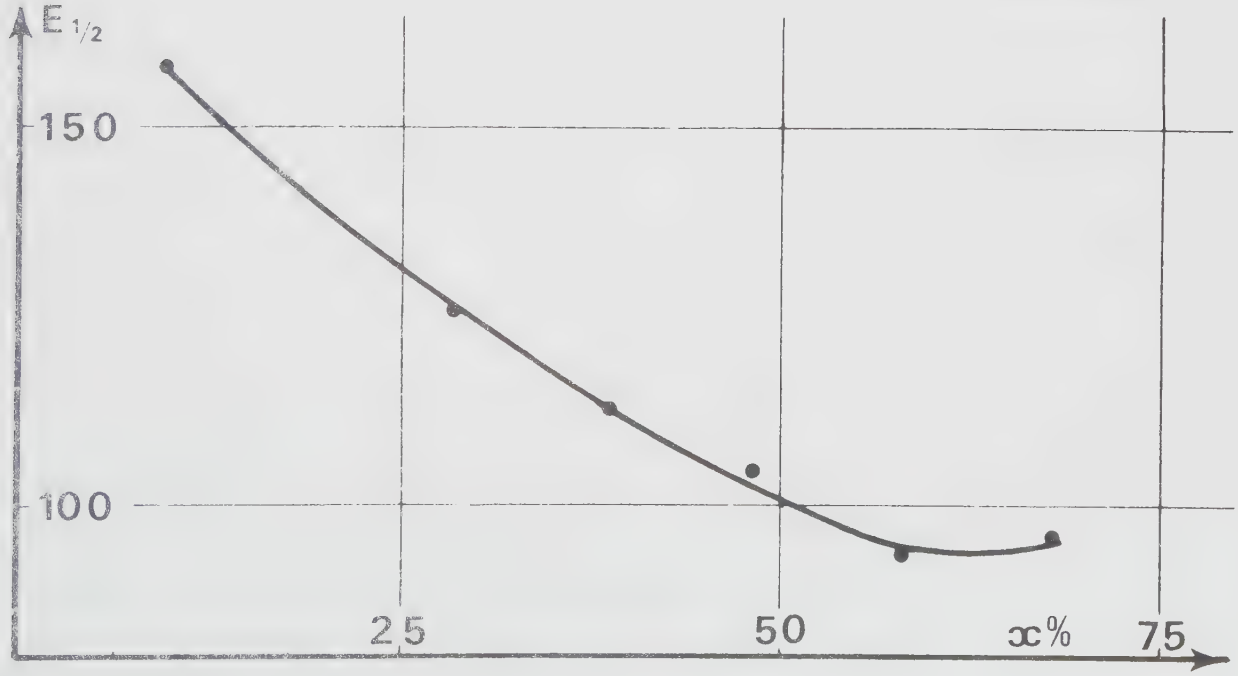
3 - Système ferricyanure - ferrocyanure

Dans la même optique que les complexes FeX_3 étudiés précédemment, nous avons examiné le système ferricyanure/ferrocyanure qui répond a priori aux mêmes critères : à savoir qu'aucun coordinat n'est constitué par une



IX-8

IX-9



molécule de solvant, eau ou pyridine. La méthode retenue pour cette étude est la voltampérométrie sur électrode de platine tournante et nous renvoyons pour les détails expérimentaux, à l'annexe du chapitre VIII - section ferrocène, puisque la technique employée est identique.

Nous n'avons pu suivre l'oxydation du ferrocyanure parce que ce phénomène se produit spontanément dans le milieu, du fait, peut être, de la présence de nitrates (comme électrolyte support), et tous nos résultats sont relatifs à la réduction de ferricyanure.

Nous avons observé que pour des concentrations égales de $Fe(CN)_6 K_3$, la hauteur de vague diminuait lorsque le solvant s'enrichissait en pyridine. Cette propriété, qui met en cause les coefficients de diffusion, est à rapprocher de la solubilité du ferricyanure qui décroît entre l'eau et l'amine pure. Il semble donc alors que l'ion $Fe(CN)_6^{\equiv}$ puisse être plus facilement solvaté par l'eau que par la pyridine, d'autant que le solvant possède un doublet d'électrons fixé sur l'azote.

Par ailleurs, dans un solvant donné ($x \leq 68,2\%$), les valeurs de $E^1/_2$ sont indépendantes de l'acidité du milieu pour $pS^+ > 2$ environ, comme nous avons pu le vérifier avec de nombreux tampons ; pour des milieux acides $E^1/_2$ est déplacé vers les potentiels plus réducteurs (fig. IX-8). L'existence d'un palier indique que le potentiel de réduction du ferricyanure constitue une référence pour un mélange solvant donné.

Lorsque le solvant s'enrichit en amine, la position du palier glisse vers les potentiels moins oxydants (fig. IX-9), et l'on peut remarquer que cette variation est à l'opposé de celle du ferrocène, qui est, lui, plus soluble en milieu organique qu'en milieu aqueux.

4 - Conclusion

L'étude succinte de quelques complexes du fer a cependant permis de souligner l'importance des phénomènes de solvatation, en liaison probable avec la solubilité des différentes espèces. Ainsi le comportement électrochimique du ferricyanure de potassium peut-il être comparé à celui du ferrocène, bien que les réactions électrochimiques mises en jeu soient inverses. Dans chacun des cas, les diagrammes potentiel -pH présentent un palier pour un mélange solvant donné, mais la position de ce palier par rapport à l'ECS aqueuse évolue avec la teneur en amine du milieu dans le même sens que la solubilité. Cette remarque tend à établir une corrélation entre les propriétés électrochimiques d'un soluté et la composition de la 1ère couche de solvatation.

Nous avons par ailleurs montré que, dans le cas de ligandes moléculaires bidentés, l'influence du solvant était négligeable sur la stabilité de complexes du type FeX_3 au moins en milieu "acide". La constante de stabilité variant avec l'acidité, dans un mélange déterminé, nous avons apporté des arguments expérimentaux originaux en faveur d'un mécanisme mettant en jeu 2 protons.

BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE IX

1 - M. BIGOIS - J.C. TOULLER et B. TREMILLON - Bull. Soc. chim. 1965, 1847.
J.C. TOULLER - M. GRALL, M. BIGOIS et B. TREMILLON - Bull. Soc. chim. 1965, 1853.

2 - D. BAUER - Bull. Soc. chim. 1966, 2631.

3 - N. PAYEN-BALDY et M. MACHTINGER - Bull. Soc. chim. 1968, 2221.

4 - A. RING BOM - Les complexes en Chimie Analytique - Dunod Ed. Paris 1967.

5 - G. CHARLOT - L'Analyse Qualitative et les Réactions en Solutions - Masson Ed. Paris 1963

CONCLUSION

L'étude thermodynamique de quelques mélanges d'eau et d'amine qui vient d'être exposée a été réalisée en assimilant chaque mélange à un solvant pur. Les niveaux d'acidité ont alors été repérés dans des échelles internes pS^+, analogues au pH en milieu aqueux, et indépendantes les unes des autres. Par ailleurs, nous avons eu recours à diverses échelles "absolues" pour relier entre elles les échelles internes, ce qui nous a conduit à formuler les hypothèses extrathermodynamiques correspondantes et à présenter un examen critique des résultats obtenus dans certains cas particuliers.

En complément logique, nous avons déterminé les constantes apparentes d'acidité d'indicateurs colorés choisis dans plusieurs familles ; les résultats acquis révèlent un manque de parallélisme rigoureux, ce qui conduit à considérer les fonctions de Hammett relatives aux mélanges d'eau et d'amine comme de bonnes approximations seulement.

La détermination des produits d'autoprotolyse a montré l'intérêt particulier des mélanges eau-pyridine, qui, bien que n'atteignant pas des niveaux d'alcalinité aussi élevés que les solvants mixtes eau-DMSO, possèdent un domaine d'acido-basicité assez étendu pour rendre possible l'étude de réactions chimiques ou électrochimiques, à condition d'avoir préalablement calibré une série de tampons.

Entre autres applications, nous avons pu suivre par polarographie le comportement électrochimique de cations métalliques et tracer les diagrammes potentiel -pH correspondants, ce qui nous a permis de mettre en évidence la variation de potentiel normal apparent avec la teneur en amine du milieu. Nous avons également observé les acidités successives de certains cations et constaté qu'elles tendaient à se rapprocher, présentant ainsi un comportement inhabituel pour des polyacides.

Le couple Tl^0/Tl^I dont le potentiel en échelle absolue est quasiment invariant a été comparé au couple ferrocène/ferricinium étudié par voltampérométrie. Bien qu'a priori similaires du point de vue des hypothèses extra-thermodynamiques, les 2 systèmes présentent des comportements différents.

Les diagrammes potentiel -pH relatifs à la réduction polarographique de diverses quinones substituées font apparaître une étape radicalaire même pour des solvants riches en eau ($x \geq 19{,}2\%$), ce qui confirme une partie du mécanisme généralement admis dans la littérature.

Nous nous sommes enfin intéressés à quelques complexes du fer et nous avons prouvé expérimentalement que la formation des complexes $(Fe\ (dipy)_3)^{++}$ ou $(Fe\ (phen)_3)^{++}$ variait avec l'acidité en mettant en jeu 0 ou 2 protons. Par ailleurs, les constantes de stabilité de ces deux complexes en milieu acide sont pratiquement indépendantes du solvant ce qui tendrait à établir que l'édifice FeX_3 n'est pas affecté par la 1ère couche de solvatation. Les conclusions sont diamétralement opposées en ce qui concerne un autre complexe "total" le ferricyanure de K étudié par voltampérométrie. Les valeurs de $E^1/_2$ sont indépendantes de l'acidité (pour les milieux peu acides $pS^+ \geq 2$) mais dérivent vers les potentiels réducteurs à mesure que le solvant s'enrichit en amine. La comparaison est faite avec le cas du ferrocène et une corrélation avec les solubilités est proposée pour rendre compte de ces phénomènes.

A N N E X E S

ANNEXE CHAPITRE II

PROPRIETES PHYSIQUES DES MELANGES DE SOLVANTS ETUDIES.

I. MELANGES EAU-BUTYLAMINE.

Peu de renseignements existent dans la littérature sur les solutions aqueuses de butylamine. Nous avons déterminé par pesée la masse volumique (20°C) de quelques mélanges et recueilli des renseignements supplémentaires en effectuant des mesures de conductivité ρ (conductimétre PHILIPS GM 4249) et de constantes diélectriques D (DEKAMETER DK 03). Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant et montrent que les mélanges étudiés sont dissociants pour des teneurs en amine inférieuresà 50 % et qu'au delà de 80 % les paires d'ions sont en quantité prépondérante.
Les différents mélanges sont réalisés (àpartir de butylamine commerciale, distillée à 76,2°C) par introduction d'un volume déterminé d'amine et complément parla phase aqueuse. Eau et butylamine sont miscibles en toutes proportions, mais l'introduction de certains solutés provoque une démixtion.
Les réserves de solvants organiques ont été stockées à l'abri de l'air pour éviter la carbonatation et cette précaution a été reprise pour tous les autres solvants.

B T A % volume	% masse	masse volumique g / cm^3	concentration M / l	fraction molaire 10^{-2}N	logρ	D
0	0	1	0	0	-	-
10	7,45	0,977	1,00	1,95	-	-
20	15,1	0,963	2,01	4,35	2,674	-
30	23,5	0,945	3,01	6,36	2,866	-
40	32	0,920	4,02	9,82	3,079	-
50	40,7	0,899	5,02	I4,5	3,349	-
60	50,75	0,876	6,03	20,3	3,778	-
70	60,5	0,852	7,03	27,3	4,310	26,7
80	70,5	0,831	8,04	37	4,888	I8,5
90	84	0,789	9,04	56,5	5,384	11,2
100	100	0,734		100	6,486	5,26

2. MELANGES EAU-HYDRAZINE.

Le produit commercial dont nous disposions a été purifié par distillation à 118,5°C. Des mesures récentes de constantes diélectriques des mélanges ont été reportées par J. A. Mc MILLAN et S. C. LOS - J. Chem. Phys. 1965, 42, 160.

hydrate d'hydrazine % volume	10	20	30	40	50	60	70	90
hydrazine pure % masse	6,05	12,15	18,90	25	31,2	36,8	43	55,1
C (hy) M/1	1,88	3,86	5,83	7,8	9,83	11,5	13,65	17,55
C (H_2O) M/1	52	48,7	45,4	42	38,7	35,6	32,1	25,4

3. MELANGES EAU-ETHYLENEDIAMINE. (e n)

Le produit commercial a été distillé sous azote à 115°C.

e n % volume	10	20	30	40	50	60	70	80	90
e n % masse	9,07	18,0	26,7	35,9	44,6	54,0	63,3	73,8	85,3
C(e n) M/1	1,5	2,97	4,41	5,94	7,38	8,89	10,33	11,8	13,35
C(H_2O) M/1	50,2	45	40,4	35,2	30,5	25,2	19,7	13,7	7,3

4. MELANGES EAU-PYRIDINE.

Nous n'avons effectué aucune mesure physique sur les mélanges eau-pyridine car la littérature nous a fourni les renseignements nécessaires, à l'exception des valeurs sûres des coefficients d'activité de chaque cosolvant. Nous nous limiterons à un bref rappel bibliographique sur les mesures de densité (1à 4), d'indice de réfraction (4, 5, 10), de viscosité [2], de constante diélectrique (6, 7), de grandeurs

thermodynamiques de mélange ([9,10]) et sur l'évaluation, selon différentes méthodes souvent discutables, des activités de chaque cosolvant à partir de mesures de pression de vapeur totale ([4,5,8,10]). Ces derniers résultats ne constituent qu'une indication qualitative puisque, à notre connaissance, aucune mesure de pression partielle, qui aurait pu conduire à une évaluation correcte des coefficients d'activité, n'a été effectuée à l'exception de celle de BJERRUM ([11]) pour les solutions très diluées en corps organique.

Par ailleurs, plusieurs travaux concernent les solubilités ([7, 12,13,14]) de substances inorganiques dans les solutions aqueuses de pyridine et précisent les domaines de miscibilité ou l'activité des solutés.

Enfin, diverses autres études ont été réalisées ([15]), en particulier en spectrophotométrie IR, UV et Raman et en RMN ([12, 16]) et les résultats attestent l'existence de composés d'association entre l'eau et la pyridine, répondant aux formules :

$(C_6 H_5 N)_m (H_2O)_n$ avec (m, n = 1,1 - 1,3 - 2,1).

Les différentes solutions utilisées ont été préparées à partir de pyridine commerciale distillée à 115°C après avoir été portée à reflux sur potasse pendant 8 heures. Une telle méthode de purification nous a semblé suffisante puisque nous ne nous proposions pas d'étudier de solvant rigoureusement anhydre, auquel cas il aurait été fait appel aux techniques proposées et expérimentées par ELVING et par BANICK ([17]).

BIBLIOGRAPHIE.

1) A. E. DUNSTAN , F. R. T. THOLE et J. S. HUNT - J. Chem. Soc. 1907 91 , 1728
1908 93 , 561

2) H. HARTLEY, N. G. THOMAS et M. P. APPLEBEY - J. Chem. Soc. , 1908, 93 , 538

3) V. S. GRIFFITHS. - J. Chem. Soc. 1952, 1326.

4) E. BAUD -Bull. Soc. Chim., 1909, p 1022.

5) M. EWERT - Bull. Soc. Chim. Belg., 1936, p 493.

6) F. BUCKLEY et A. A. MARYOTT.- Table of dielectric dispersion data for pure liquids and dilute solutions. N. B. S. Circular n° 589. U.S. Gov^{t} Printing Office. Washington, D. C., 1958.

7) R. J. RARIDON, W-H. BALDWIN et K. A KRAUS - J. Phys. Chem. 1968, 72, 925

8) C. IBL, A.-P DANDLIKER et B. TRUMPLER - Helv. Chim. Acta, 1954, 37, 1661.

9) M. WOYCICKA et Z. KURTIKA - Bull.Acad. Pol. Sc., Ser. Chim. 1965, 13 (7) 469

10) R.J.L. ANDON, JD. COX et E.F.G. HERRINGTON - J. Chem. Soc. 1954, 3188
Trans. Farad. Soc.,1957, 53, 410
Trans. Farad. Soc.,1953, 49, 154

11) J. BJERRUM -Acta Chem. Scand., 1964, 18, 843.

12) W. K. THOMPSON - J. Chem. Soc., 1964, 4028.

13) N. I. NIKURASHINA, R. V. MERTSLIN et coll. - Réf. Zhur. Khim., 1969, Abstr. 9B. 790,791,792 et 791

14) R. N. PAUL - Chem. Age India 1970, 21 716.

15) Yu. I. NERONOV - Réf. Zhur. Khim. 1969 Abstr. 22B 1010.

J. JOUSSOT-DUBIEN et J. HOUDARD-PEREYRE - Bull.Soc. Chim., 1969, 2619.

F. P. LEES et P. SARRAM - J. Chem. Eng. Data, 1971, 16, 41.

L. I. SAVRANSKI - Zh. Prikl. Spektrosk. 1970, 13, 1084
CA. 1971, 74, 81324.

O. MARTENSSON - Acta Chem. Scand. 1970, 24, 3767.

A. L. MYERS et A. J. GLESSNER - J. Chem. Eng. Data 1971, 16, 181.

J. R. JOHNSON, P. J. KILPATRICK, S. D. CHRISTIAN et H. E. AFFSPRUNG
J. phys. Chem. 1968, 72, 3223.

W. ADAM, A. GRIMISON, R. HOFFMANN et C. ZUAZAGA DE ORTIZ -
J. Amer. chem. Soc. 1968, 90, 1509.

16) P. SAUMAGNE et ML. JOSIEN - Bull. Soc. Chim. 1958, p 813.

A. N. SIDOROV - Optika i Spektro, 1960, 8, 24.

A. V. KARYAKIN, A. V. PETROV, E. E. SENDEROV et A. I. SUKHANOVSKAYA
Zhur. Anal. Khim. 1966, 21, 840.

L. YA. GOLISHNIKOVA et A. V. KARYAKIN - Russ. J. Phys. Chem. 1970, 44, 1064.

E. GREINACHER, W. LUTKE et R. MECHKE - Z. Electrochem. 1955, 59, 23.

V. I. MALYSHEV - Dokl. Akad. Nauk SSSR 1938, 18, 549.

Yu I. NERONOV, Z. Kh. RAKHIMOV et GM. DRABKIN - Zhur. Strukt. Khim. 1969, 10,589

H. TAKAHASHI, K. MAMOLA et E.K. PLYLER - J. Molec.Spectro. 1966, 21; 217.

Z. ALAUNE, A. LAZAUSKIENE et Z. TALAIKY - Liet. TSR Mosklu Akad. Darb,
Ser. B 1970 (2) 101

RJL. ANDON, JD. COX et EFG. HERRINGTON - Trans. Farad. Soc. 1954, 50, 918.

B. BRUN, R. GAUFRES, J. ROUVIERE et J. SALVINIEN - C. R. Acad. Sci.1965,260,3943

J. ROUVIERE et J. SALVINIEN - C. R. Acad. Sci. 1967, 265C, 949.

M. BOSE, N. DAS, et N. CHATTERJEE - J. Molec. Spektro. 1965, 18; 32.

Y. KASUGAI, Y. ARATA et S. FUJIWARA - Bull. Chem. Soc. Jap. 1971, 44, 2557.

17) W. H. BANICK JR. - Anal. Chem. 1962, 34, 296.

D. A. HALL et P. J. ELVING - Anal. Chim. Acta 1967, 39, 141.

ANNEXE CHAPITRE III.

1. Description des piles (A) et (B) utilisées.

Les piles sont constituées par deux compartiments, thermostatés à 20°C par circulation d'eau dans une jaquette, reliés par un robinet en téflon à 3 voies, rayé, qui ménage une fuite liquide de quelques gouttes par minute et assure le renouvellement des jonctions J' ou J". La diffusion des solutions d'un compartiment vers l'autre est certainement limitée à la jonction puisque si l'on remplit les deux compartiments des solutions de thiocyanate et de fer (III), la coloration rouge caractéristique n'apparaît qu'au niveau de la fuite liquide.

L'ensemble de la cellule galvanique est isolé électriquement grâce à une cage de Faraday reliée à la terre.

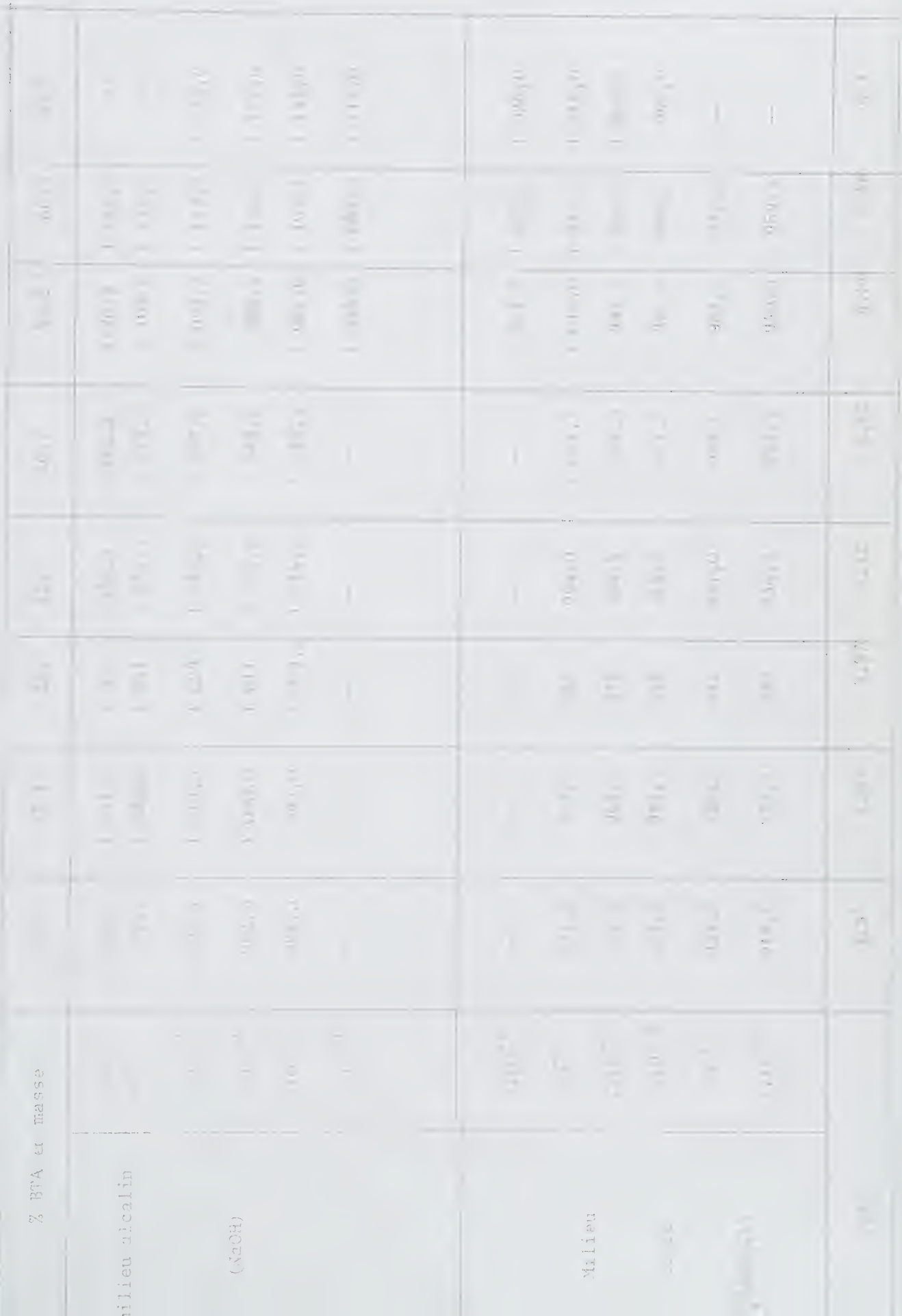
L'électrode de référence est une électrode à calomel saturé à remplissage aqueux, du type RADIOMETER K-100. La jonction J est assurée par un capillaire et renouvelée avant chaque mesure. L'électrode indicatrice est une électrode de platine platiné, traitée selon le protocole suivant : après décapage à chaud par l'eau régale, le platinage est obtenu par électrolyse pendant 5 minutes avec une intensité de 0,05 A/cm^2, d'un bain de chlorure de platine (1g. dans 30ml. d'eau) contenant 8mg. d'acétate de plomb. Cette électrode est ensuite saturée d'hydrogéne par électrolyse d'une solution aqueuse molaire d'acide chlorhydrique puis plongée quelques minutes dans le solvant S de manière à ce que la solution mouillant l'électrode prenne la composition de S.

L'hydrogéne est dirigé vers la cellule après barbottage dans un flacon de Durand rempli de solvant S afin de ne pas détitrer la solution étudiée. Il pénétre dans les compartiments de la pile par un capillaire qui débouche sous l'électrode de platine.

Les solutions saturées de KCl dans S sont préparées par introduction de KCl solide dans le mélange S déjà réalisé. Les solutions résultantes sont généralement homogènes. On observe toutefois une démixtion pour les solutions riches en pyridine et le mode opératoire s'en trouve modifié, la jonction étant alors assurée par une solution saturée en KCl dont le titre en pyridine est inférieur à celui de S. Comme nous avons pu constater, avec de nombreux autres mélanges, qu'une modification de la composition du liquide intermédiaire reste sans influence sur les forces électromotrices E_A et E_B si le liquide de jonction est effectivement saturé en KCl, nous pensons que ce changement de mode opératoire n'altère pas la validité du mode de calcul utilisé pour déterminer le produit d'autoprotolyse.

Les mesures de f.e.m. sont réalisées à l' aide d'un millivoltmètre RADIOMETER PHM4 à 0,5mV. près. Elles sont stables et reproductibles. Seules les études des mélanges S à forte teneur en solvant organique et en soude ont présenté quelques difficultés du fait de la démixtion des solutions de soude. Le remplacement de NaOH par l'hydroxyde de tétraéthylammonium dans ces mêmes milieux a conduit à des solutions homogènes et les mesures de f.e.m. ont retrouvé leur fiabilité.

2) Forces électromotrices (-E mV.) des piles (A) et (B) à 20°C pour différents milieux hydro-organiques.



éthylènediamine % masse		9,07	18,0	26,7	35,9	44,6	54,0	63,3	73,8
E_B (NaOH concentration c molel^{-1})	$c = 10^{-1}$	1 025	1 054,1	1 088	1 126	1 180	1 235	1 315	1 408
	$c = 5.10^{-2}$	1 009,5	1 039,1	1 072	1 108	1 165	1 222	1 300	1 389
	$c = 3.10^{-2}$	999	1 029,5	1 062	1 097	1 153	1 213	1 288	1 375
	$c = 2.10^{-2}$	992,5	1 021,7	1 050,5	1 087	1 143	1 205,5	1 280	1 364
	$c = 10^{-2}$	982,5	1 010	1 039	1 073	1 130	1 185	1 264	1 345
	$c = 5.10^{-3}$	975,5	1 002	1 028	1 056	--	1 158	1 245	1 322
	$c = 3.10^{-3}$	974	1 001	1 024,3	1 051	--	1 145	--	--
E_A (chlorhydrate, concentration c)	$c = 10^{-1}$	926,5	944	963	981	1 000	1 025	1 047,5	1 075
	$c = 5.10^{-2}$	935	954	974	993,5	1 014	1 037,5	1 060	1 087
	$c = 3.10^{-2}$	941;5	962	983	1 002	1 024	1 047	1 069	1 095,5
	$c = 2.10^{-2}$	946,5	968	990	1 010	1 031,5	1 054	1 076	1 102,5
	$c = 10^{-2}$	955	979	1 001	1 021,5	1 042	1 067	1 088	1 114,5
	$c = 5.10^{-3}$	964	989	1 009,5	1 034	--	1 078	1 099	1 127
	$c = 3.10^{-3}$	--	992	1 014	1 036	1 061	1 084	--	1 134
pK_S		4,42	4,48	4,55	4,95	5,52	6,36	7,23	8,10

N_2H_4 % masse		6,05	18,[illegible]	31.[illegible]	[illegible]	95,[illegible]
	c = 10^{-1}	1 020,5	1 067,6	1 119	1 179,1	1 248,5
	c = 5.10^{-2}	[illegible]	1 051,6	1 101,1	1 161,6	1 2[illegible]
	c = 3.10^{-2}	992	1 038,[illegible]	1 090,7	1 148,[illegible]	1 220
E_B (NaOH concentration c)......	c = 2.10^{-2}	982	1 030,0	1 080,[illegible]	1 137,8	1 210,5
	c = 10^{-2}	965,5	1 011,6	1 063,8	1 122,6	1 193
	c = 5.10^{-3}	948	995,4	1 048	1 105,6	1 175,5
	c = 3.10^{-3}	937,1	987,6	1 035,8	1 092	1 159
	c = 10^{-1}	81[illegible]	877	[illegible]5,3	964,8	1 013
	c = 5.10^{-2}	[illegible]	881,5	938,8	979,8	1 028,5
	c = 3.10^{-2}	84[illegible]	903,[illegible]	951,[illegible]	991	1 039
	c = 2.10^{-2}	848	911	960,3	1 001,5	1 047
F_A (chlorhydrate	c = 10^{-2}	862,5	925	975,7	1 015,5	1 062,5
concentration c)........	c = 5.10^{-3}	870,5	938	990,3	1 031,5	1 07[illegible]
	c = 3.10^{-3}	888	--	998	1 041,6	1 081,5
pE_S		5,85	5,55	5,55	5,89	6,35

C.M/1	eau-AcOH % masse	10,36	20,45	30,32	39,80	49,20	59,20	68,80	78,40	88,40
10^{-1}	Milieu acide	301	297	288,5	277	262	244	220,5	182,5	127
5.10^{-2}		320	313	303	291,5	278	260,5	239	199	145,5
3.10^{-2}		331	324,5	316	302	289	270,5	250	210	150,5
2.10^{-2}		338	331	321	309,5	295,5	276,5	258	219	159,5
10^{-2}		352	343	331,5	320	306,5	289	268	233	174
5.10^{-3}		360,5	349,5	338,5	326,5	312	296,5	275,5	244	184,5
3.10^{-3}		366	352,5	340,5	328,5	315	300	279,5	250,5	197,5
S pur		372	357	344	333	320,5	304,5	288	264	233
3.10^{-3}	Milieu basique	379	363	350	336,5	324	311	297	277,5	269
5.10^{-3}		383	366	353,5	341	327	313,5	301	285	278
10^{-2}		392,5	374	360,5	347,5	335,5	322	309,5	297	289
2.10^{-2}		406,5	386	372	359,5	346,5	335,5	323	309,5	300
3.10^{-2}		415	395	381	368	355	344	331,5	318,5	306,5
5.10^{-2}		427	406,5	392	379,5	366,5	355	342,5	327	315
10^{-1}		444	423	407,5	395,5	381,5	369,5	357	340	325
pK_S		4,60	4,30	4,24	4,20	4,2	4,40	4,63	5,25	6,31

F.e.m.E_B (mV) à 20°C des piles (B) pour divers pourcentages en masse x de pyridine.

(Les valeurs indiquées ont été obtenues au moyen de solutions de soude pour x ⩽ 48,5 et d'hydroxyde de tétraéthylammonium pour x ⩾ 48,5).

C moles.l^{-1} ⟶ x ⟶	0	9,6	19,2	28,8	38,8	48,5	58,5	68,2	78,4
10^{-1}	1004,5	1012,5	1024	1043,5	1069	1094	1136	1189	1273
5.10^{-2}	989	997,5	1011	1027	1052,5	1077	1113,5	1173	1253
3.10^{-2}	976	985,5	1001,5	1016	1039,5	1065,5	1101	1160	1242
2.10^{-2}	964,5	975	990	1006	1031	1057	1091	1151	1231,5
10^{-2}	946,5	960	973,5	989	1015	1039	1074,5	1134	1214
5.10^{-3}	930	944,5	856,5	974	998	1022	1058,5	1118	1195
3.10^{-3}	916	932	945	962	983	1010	1046	1106	1183
2.10^{-3}	905					1000	1036	1096	1172
10^{-3}	884,5					980	1020	--	--

F.e,m.E_A (mV) des piles (A) à 20°C (solutions chlorhydriques) en fonction du pourcentage en masse x de pyridine dans le mélange solvant.

x → / C moles.l^{-1} ↓	1,92	3,84	5,76	9,6	19,2	28,8	38,8	48,5	58,5	68,2	78,4	88,4	94	97,6
10^{-1}	572	588	600	607,5	619	626	630	629	626	621,3	614,2	597	580,5	544
5.10^{-2}	590	606	618	625,5	635	639,5	644,5	644	640	634	624	604,5	587	552
3.10^{-2}	603,5	615	630,5	637,5	647	653	657	655	651	647	632,5	612	596	559
2.10^{-2}	613	630	641	648	655	661,5	665	663	660	652	641,5	617	600	568,5
10^{-2}	632	647	658	665	672,5	677,5	679	677	673,5	667	654,3	628	609,5	576
5.10^{-3}	650	664	675,5	683,5	688	692,5	696	694	691	680	670	639,5	620,5	579
3.10^{-3}	659	677,5	686	696,5	701	702	706	703	702	686	680,3	648,5	627	585,5
2.10^{-3}	671	688,5	695								690,2	657,5	635,5	588,5
10^{-3}	687	707	708,5								705,5	671	664	596,5
pK_s	9,45	9,28	9,15	9,13	9,30	9,50	9,88	10,39	11,04	12,18	13,77			

Valeurs des potentiels E_A en mV, selon la nature des acides utilisés dans les milieux riches en pyridine (t = 20 °C).

x	acide ↓ c →	10^{-1}	5.10^{-2}	3.10^{-2}	2.10^{-2}	10^{-2}	5.10^{-3}	3.10^{-3}	$(f_H{}^{\circ})_0$
97,6	$HClO_4$	522,5	530,5	537	544	562	576,5	584,5	3,18
	HNO_3								
	HCl	544	552	559	568,5	576	579	585,5	3,58
	H_2SO_4	démixte							
94	$HClO_4$	544	553	564	569	582	596		3,59
	HNO_3	559	571	576					
	HCl	580,5	587	596	600	609,5	620,5	627	3,88
	H_2SO_4	démixte							
88,4	$HClO_4$	571	583,5	592	601,5	613	628,5	639	4,14
	HNO_3	580,5	592	599					
	HCl	597	604,5	612	617	628	639,5	648,5	4,20
	H_2SO_4	démixte							
78,1	$HClO_4$	602,5	616,8	627,5	635,5	650,5	666	677	4,82
	HNO_3	603,6	616,8	627,5					
	HCl	614,2	624	632,5	641,5	654,3	670	680,3	4,85
	H_2SO_4	—	(648)	(655)					
68,2	$HClO_4$	616,9	631,3	642	651,5	667	683,5	695,5	5,14
	HNO_3	617	632,1	642,5					
	HCl	621,3	634	647	652	667	680	686	5,11
	H_2SO_4	643	654	663,5					
58,5	$HClO_4$	624,5	639,5	650					
	HNO_3	624,5	640	650					
	HCl	626	640	651	660	673,5	691	702	5,24
	H_2SO_4	641	654	663,5					

3- Etude des potentiels de jonction (mélanges eau-pyridine).

Les potentiels de jonction dépendant de la concentration et de la nature des solutés, nous avons posé :

$$^{s}E_{J'} = {}^{s}e(a) + {}^{s}E^{\circ}_{J'}$$

$$^{s}E_{J''} = {}^{s}e(b) + {}^{s}E^{\circ}_{J''}$$

Les forces électromotrices des piles (A) et (B),

$$E_A = {}^{W}\pi^{\circ}cal - {}^{s}\pi^{\circ}(S^{+}) - h \log a + h B\sqrt{a} + {}^{s}E_J + {}^{s}E_{J'}$$

$$E_B = {}^{W}\pi^{\circ}cal - {}^{s}\pi^{\circ}(S^{+}) + h \log b - h B\sqrt{b} + {}^{s}E_J + {}^{s}E_{J''} + h\,pKs$$

conduisent aux fonctions Y' et Y'' définies comme suit, en tenant compte des relations précédentes :

$$Y' = E_A + h \log a$$

$$= {}^{s}E^{\circ}_{A} + {}^{s}e(a) + h B\sqrt{a}$$

$$Y'' = E_B - h \log b$$

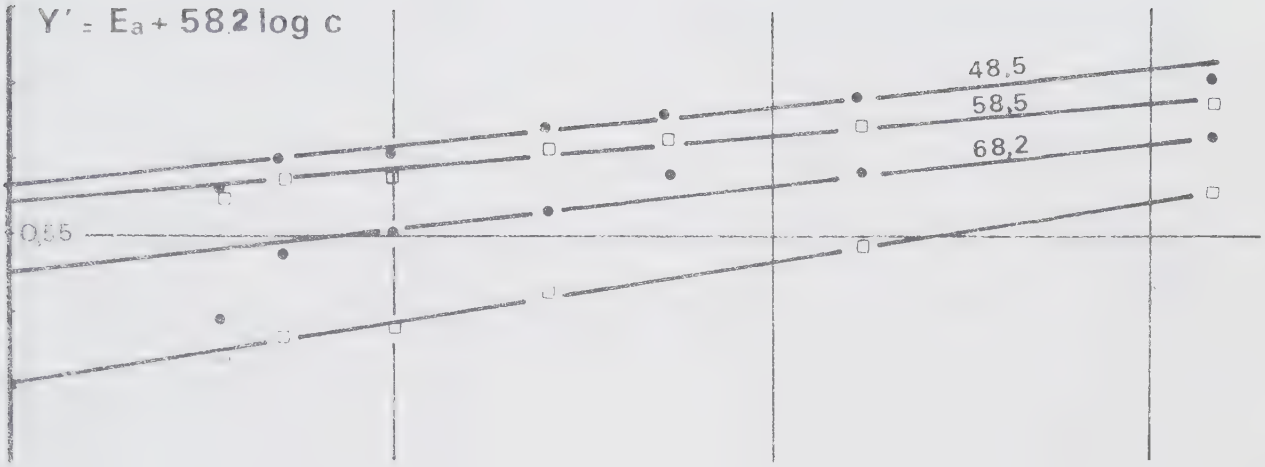
$$= {}^{s}E^{\circ}_{B} + {}^{s}e(b) - h B\sqrt{b}$$

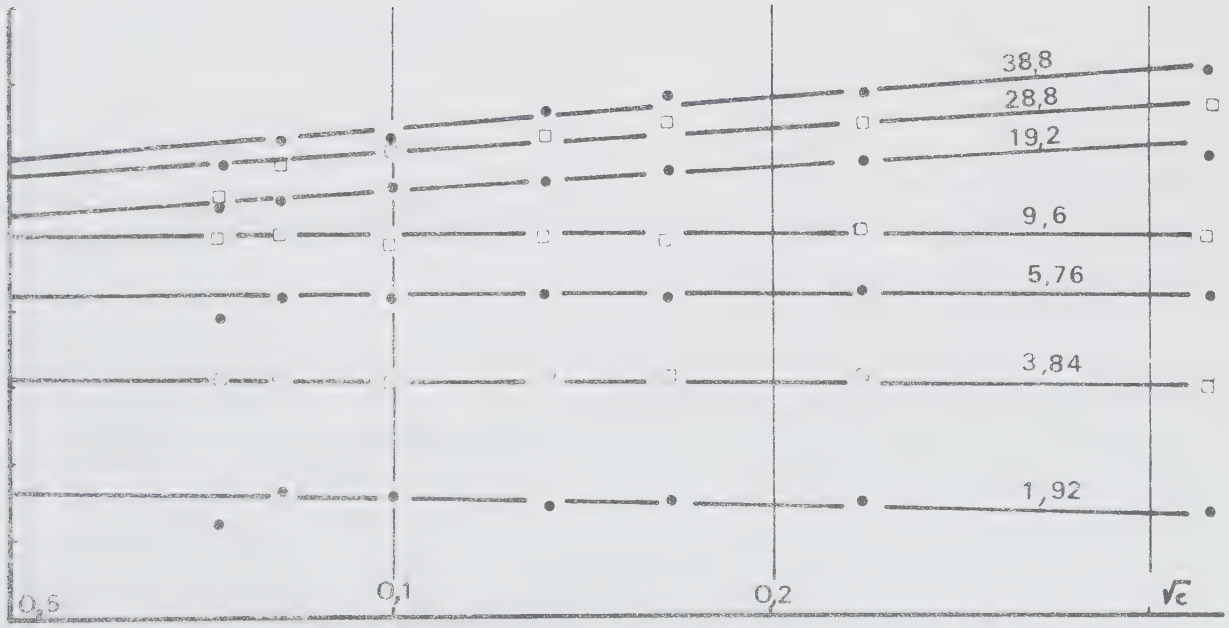
Dans ces expressions, les termes en E° regroupent les paramètres indépendants de la force ionique. Il vient alors :

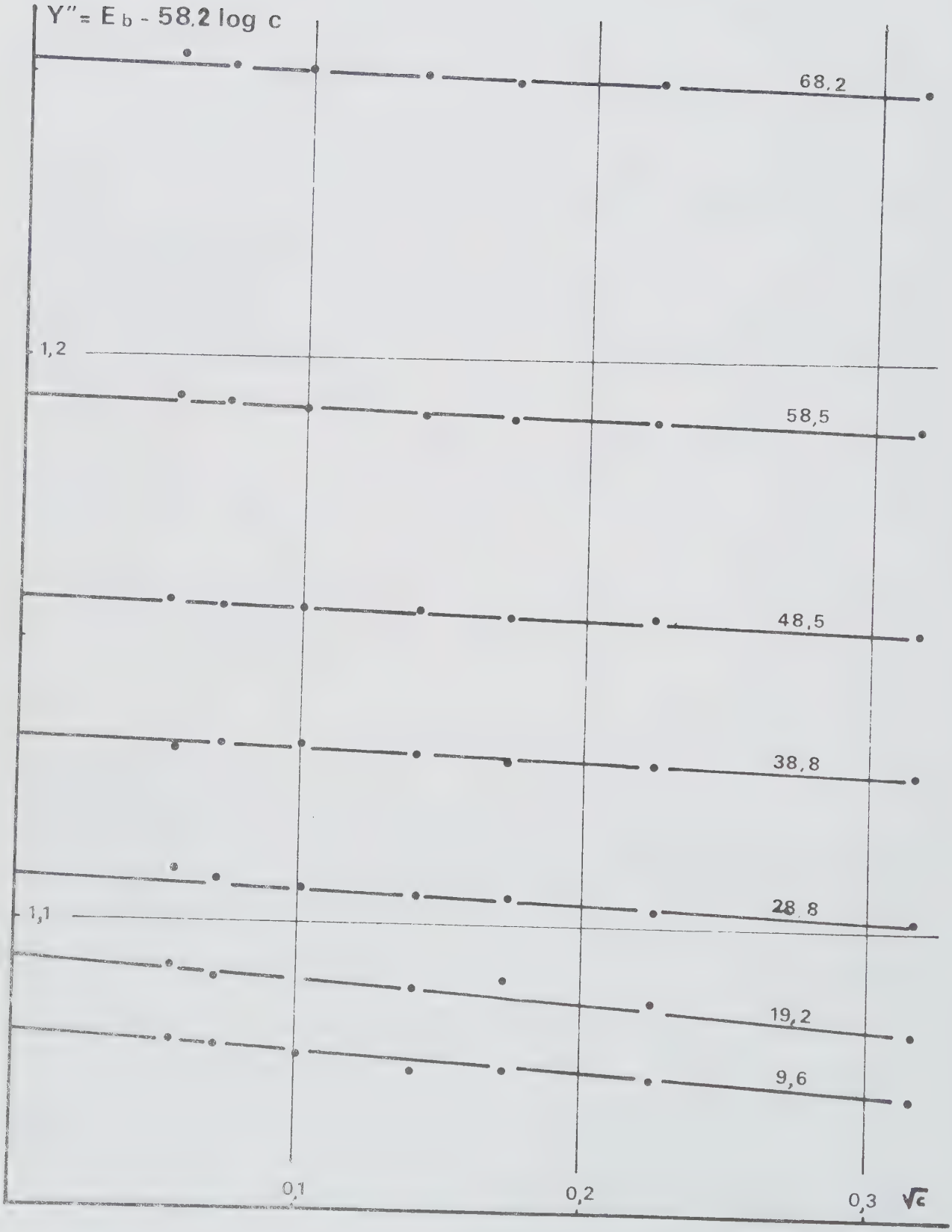
$$^{s}E^{\circ}_{A} = {}^{W}\pi^{\circ}cal - {}^{s}\pi^{\circ}(S^{+}) + {}^{s}E_J + {}^{s}E_{J'}$$

$$^{s}E^{\circ}_{B} = {}^{W}\pi^{\circ}cal - {}^{s}\pi^{\circ}(S^{+}) + {}^{s}E_J + {}^{s}E_{J''} + h\,pKs$$

et les grandeurs $^{s}E^{\circ}_{A}$ et $^{s}E^{\circ}_{B}$ résultent de l'extrapolation à force ionique nulle de Y' et Y''. La comparaison avec les valeurs de f.e.m. E_A et E_B conduit à évaluer $^{s}e(a) + {}^{s}e(b)$ et le tableau donné ci-après à titre d'exempl indique que cette somme dépasse rarement 10mV.


Y' = Ea + 58,2 log c
48,5
58,5
68,2
0,55


38,8
28,8
19,2
9,6
5,76
3,84
1,92
0,5
0,1
0,2
√c


Y'' = E b - 58,2 log c
68,2
1,2
58,5
48,5
38,8
28,8
1,1
19,2
9,6
0,1
0,2
0,3
√c

Mélange eau-pyridine(x = 38,8).

C	0,1	5.10^{-2}	3.10^{-2}	2.10^{-2}	10^{-2}	5.10^{-3}	3.10^{-3}
log C	- 1	- 1,3	- 1,52	- 1,7	- 2	- 2,3	- 2,52
$-E_A$	630	644,5	657	665	679	696	706
$-E_B$	1069	1052,5	1039,5	1031	1015	998	983
$-(E_A+E_B)$	1699	1697	1696,5	1696	1694	1694	1689
Y'	571,8	569	568,4	566,2	562,6	562,5	559
Y''	1127,2	1128	1128,1	1129,8	1131,4	1131,5	1130
e(a) + e(b)	6	4	3,5	3	1	1	- 4

$E^\circ_A = 560$ $E^\circ_B = 1133$ $E^\circ_A + E^\circ_B = 1693$

ANNEXE IV.

Valeurs $(f_H^a)_o$ et $(f_H^b)_o$.

I. Mélange eau-butylamine.

x %	7,45	15,1	23,5	32,0	40,7	50,75	60,5	70,5
$(f_H^a)_o$	10,68	10,84	10,92	11,05	11,08	11,13	10,95	
$(f_H^b)_o$	14,44	14,58	14,86	15,06	15,54	16,12	--	
pK_s	3,54	3,70	3,87	4,12	4,42	4,86	5,46	(6,1)
B	0,21	0,37	0,46	0,55	0,63	0,68	0,60	
C(BTA)	1,005	2,01	3,02	4,02	5,03	6,03	7,04	8,04
C(eau)	50,7	45,7	$39,8_5$	34,7	29,6	23,7	18,6	13,6

II. Mélange eau-hydrazine.

x %	6,05	18,9	31,2	43,0	55,1
$(f_H^a)_o$	8,72	9,72	10,47	11,16	11,75
$(f_H^b)_o$	14,52	15,27	16,03	17	18,09
pK_s	5,85	5,55	5,55	5,89	6,35
B	0,50	$0,43_4$	$0,28_5$	$0,33_4$	0,50
C(hydraz.)	$1,88_5$	5,83	9,83	13,65	17,55
C(eau)	52	45,4	38,7	32,1	25,4

III. Mélange eau-éthylènediamine.

x %	9,07	18,0	26,7	35,9	44,6	54,0	63,3	73,8
$(f_H^a)_o$	10,22	10,63	10,98	11,20	11,54	11,84	12,25	12,75
$(f_H^b)_o$	14,64	15,10	15,54	16,16	17,06	18,20	19,45	20,85
pK_s	4,42	4,48	4,55	4,95	5,52	6,36	7,23	8,10
B	1,20	1,20	$0,93_5$	$0,86_5$	$0,71_5$	1,25	1	$0,73_4$
C(en)	1,5	2,98	4,41	5,94	7,38	8,89	10,33	11,80
C(eau)	50,2	45	40,4	35,2	30,5	25,2	19,7	13,7

x %	1,92	3,84	5,76	9,6	19,2	28,8	38,8	48,5	58,5	68,2	78,4
pK_s	9,45	9,28	9,15	9,13	9,30	9,50	9,88	10,39	11,04	12,18	$13,7_7$
B				$0,25_8$	$0,50_0$	$0,51_6$	$0,55_0$	$0,70_0$	$0,71_7$	$0,71_7$	$0,75_0$
$(f_H{}^a)_o$	$4,62_5$	$4,87_5$	5,06	5,19	$5,27_5$	$5,32_5$	5,36	5,31	5,24	5,11	4,85
$(f_H{}^b)_o$				14,32	14,55	$14,84_5$	15,21	15,65	16,26	17,30	18,60
$(f_H{}^s)$				9,76	9,91	10,08	10,28	10,48	10,75	11,20	11,75
$C(Py).M.l^{-1}$				1,24	2,43	3,65	4,91	6,15	7,40	8,63	9,87
$C(H_2O).M.l^{-1}$				50,6	44,3	39,2	33,6	28,3	22,8	17,4	11;8

Tableau IV-5.

VALEURS R_H

eau-pyridine.

x % masse	0	9,6	19,2	28,8	48,5	68,2	78,4
$R_{...}$	0	5,5	6,0	$6,5_2$	$7,3_1$	8,0	$8,6_5$
R_{OH^-}	14,17	$14,6_3$	$15,2_5$	$15,9_5$	17,6	20,1	$22,3_5$

eau-butylamine.

x % masse	0	7,45	15,1	23,5	32	40,7	50,75	60,5
$R_{...}$	0	$11,1_9$	12	$12,7_5$	$13,2_8$	$13,8_2$	$14,3_9$	$15,0_8$
R_{OH^-}	14,17	$15,0_5$	$15,9_5$	$16,7_8$	$17,4_2$	18,4	19,5	20,7

eau-acide acétique.

x % m.	0	$10,3_6$	20,45	$30,3_2$	39,8	49,2	59,2	68,8	78,4	88,4
$R_{...}$	0	0,12	0,34	0,46	0,53	0,56	0,50	0,45	$0,0_2$	-0,78
R_{AcO^-}	14,17	$4,7_2$	$4,6_2$	$4,6_2$	$4,7_5$	$4,8_2$	4,9	$5,0_5$	$5,2_7$	$5,5_7$

ANNEXE V.

Tableau V-I

n°	Bases des tampons	Type
1	1-6 hexanediamine	BH^+/B
2	pipéridine	BH^+/B
3	*n*-butylamine	BH^+/B
4	éthylènediamine	BH^+/B
5	pipérazine	BH^+/B
6	ammoniaque	BH^+/B
7	hydrazine	BH^+/B
8	triméthyl-2,4,6 pyridine	BH^+/B
9	diéthylaminoéthanol	BH^+/B
10	éthanolamine	BH^+/B
11	hydroxylamine	BH^+/B
12	phénate	AH/A^-
13	chloro-4 phénate	AH/A^-
22	indazolate	AH/A^-
23	méthyl-2 benzimidazolate	AH/A^-
14	phosphate I	$PO_4H^=/PO_4^{\equiv}$
15	carbonate I	$CO_3H^-/CO_3^=$
16	phosphate II	$PO_4H_2^-/PO_4H^=$
17	E.D.T.A.	$H_2Y^=/HY^{\equiv}$
18	malonate	$AH^-/A^=$
19	borate	AH/A^-
20	2,2' bipyridine (*)	BH^+/B
21	hexaméthylènetétramine	BH^+/B

(*) Solution stock préparée dans un mélange aqueux à 50 % de pyridine en volume.

Tableau V-2.

F.e.m E_D (en mV) des piles (D) à 20°C.

Tampon	0	9,6	19,2	28,8	38,8	48,5	58,5	68,2	78,4
1	892	886,5	880	877,5	877,5	877	877	876,5	873
2	891,5	887,5	882,5	881	876,3	873	870,5	864,5	852,5
3	869	863,5	857,5	856	853	850,5	853	853	853
4	831	828	825	826	825,2	825	832	835	835
5	810	810,5	811,5	810,5	815	815	816,5	816,5	812
6	785	786	786,5	786	786	787,5	788,5	791	794,5
7	703,5	712	715	721,5	725	726,5	731	737	744
8	673,5	683,5	682	685,5	686	685,5	680	672	658,5
9	823	818	813	807	803'	800	795	786	769
10	801	802	800	802	803,5	804,5	807	809,5	812
11	--	--	681,2	683	683	684,5	686,5	683,5	684

Tableau V-2.

Tampon	0	9,6	19,2	28,8	38,8	48,5	58,5	68,2	78,4
12	828,8	851,3	872,5	899	920,5	943,5	967	990	1056
13	793	817,5	837,3	860	--	--	--	--	--
14	914,5	921	932	943	953	965	--	--	--
15	835	847,5	863,5	880	897	912,5	--	--	--
16	656,5	693,5	708,5	717,5	727,2	737,5	--	--	--
17	611,5	674,5	686	690,5	693,5	696,5	--	--	--
18	--	670	684,5	687,5	697	705,5	--	--	--
19	776	797	816,5	841,5	864,5	895,5	941	(1009)	--
21	--	668,5	684	694,5	696	695,5	692	684	670
22	--	--	--	--	--	1037,3	1074	1122,5	--
23	--	--	--	--	--	1035,5	1070	1114	--

Tableau V-3.

x	9,6	19,2	28,8	38,8	48,5	58,5	68,2
PS_A^+ (10^{-2})	$2,02_6$	2,05	2,05	$2,05_5$	2,07	2,07	2,07
L_A (10^{-2})	665	672,5	677,5	679	677	673,5	667
PS_B^+ (10^{-4})	7,10,	7,25	7,45	7,82	8,32	8,97	10,11
L_B (10^{-2})	960	973,5	989	1015	1039	1074,5	1134
t_0 (T=)	786	786,5	786	786	787,5	788,5	791
PS^+_I (A)	$4,10_6$	4,01	3,91	3,89	$3,96_5$	4,05	4,20
PS^+_I (B)	$4,10_4$	4,03	3,96	3,88	4,00	4,05	4,21
t_0 (T=12)	851,3	872,5	899	$920,5$	943,5	967	990
PS^+_I (A)	$5,23_6$	5,49	5,86	$6,20_5$	6,66	7,12	7,62
PS^+_I (B)	$5,23_4$	5,51	5,90	$6,19_5$	6,68	7,12	7,63

Tableau V-4.

pS^+ des tampons à 20°C.

T \ x	9,6	19,2	28,8	38,8	48,5	58,5	68,2
1	$5,83_6$	5,61	5,49	$5,46_5$	5,51	5,57	5,66
2	$5,85_6$	5,66	5,55	$5,44_5$	5,44	5,46	5,46
3	$5,43_6$	5,22	5,12	$5,04_5$	5,05	5,16	5,27
4	$4,82_6$	4,67	4,60	$4,56_5$	4,61	4,79	4,96
5	$4,52_6$	4,44	4,33	$4,38_5$	4,44	4,54	4,64
6	$4,10_6$	4,01	3,91	3,89	$3,96_5$	4,05	4,20
7	$2,83_6$	2,78	$2,80_6$	$2,84_5$	2,92	3,06	3,27
8	2,34	2,21	$2,18_7$	$2,17_5$	$2,21_6$	2,18	2,15
9	$4,64_6$	4,46	4,27	4,19	4,19	$4,15_6$	4,12
10	$4,38_6$	4,25	4,19	4,19	4,27	4,37	4,52
11	--	2,20	$2,14_4$	2,12	2,19	$2,29_4$	2,35
21	2,08	2,25	2,34	$2,34_7$	2,39	2,39	2,36
12	$5,23_6$	5,49	5,86	$6,20_5$	6,66	7,12	7,62
13	$4,64_6$	4,89	5,19	--	--	--	--
22	--	--	--	--	8,27	8,97	9,91
23	--	--	--	--	8,24	8,90	9,76
14	$6,46_7$	$6,54_6$	6,62	6,73	$6,99_6$	--	--
15	5,18	5,43	$5,53_3$	5,75	6,07	--	--
16	$2,52_5$	2,67	$2,73_3$	2,83	3,06	--	--
17	$2,22_7$	$2,31_6$	2,28	2,27	$2,37_6$	--	--
18	2,12	2,25	$2,21_7$	2,31	2,51	--	--
19	4,29	4,53	4,87	$5,24_5$	5,83	6,67	--

Tableau V-5.

pK_a des acides correspondant aux différents tampons.

Tampon	9,6	19,2	28,8	38,8	48,5	59,5	68,2
1	5,81	5,57	5,44	5,41	5,44	5,50	5;59
2	5,83	5,61	5,50	5,40	5,37	5,39	5,39
3	5,41	5,18	5,07	5,00	4,98	5,09	5,20
4	4,80	4,62	4,55	4,52	4,54	4,72	4,89
5	4,50	4,39	4,29	4,34	4,38	4,47	4,57
6	4,08	3,96	$3,86_5$	3,84	3,90	3,98	4,13
7	2,81	2,73	$2,75_5$	2,79	2,85	2,99	3,20
8	2,32	2,16	$2,13_7$	2,12	$2,14_6$	$2,11_2$	2,08
9	4,62	4,41	4,23	4,13	4,12	4,09	4,05
10	4,36	4,19	4,14	4,14	4,20	4;30	4,45
11	--	2,15	$2,09_5$	2,07	$2,12_8$	$2,22_4$	$2,28_4$
12	5,26	5,54	5,90	6,26	6,73	7,19	7;69
13	4,67	4,93	5,24	--	--	--	--
14	6,85	7,29	7,39	$7,55_5$	8,05	--	--
15	$5,33_5$	5,73	$5,84_3$	6,09	6,50	--	--
16	2,68	$2,97_5$	$3,04_3$	3,16	3,48	--	--
17	2,61	3,07	3,05	3,09	3,43	--	--
18	$2,27_5$	$2,54_5$	$2,52_8$	2,64	2,93	--	--
19	4,32	4,58	4,92	5,30	5,90	6,74	--
22	--	--	--	--	8,32	9,01	9;99
23	--	--	--	--	8,30	8,97	9,84

TABLEAU V-6.

Valeurs de f_H des differents tampons.

TAMPON	9,6	19,2	28,8	38,8	48,5	58,5	68,2	78,4
1	10,9	10,9	10,8	10,8	10,8	10,8	10,8	10,7
2	11	10,9	10,9	10,8	10,7	10,7	10,6	10,4
3	10,6	10,5	10,4	10,4	10,3	10,4	10,4	10,4
4	10	9,9	9,9	9,9	9,9	10	10,1	10,1
5	9,8	9,7	9,7	9,8	9,8	9,8	9,8	9,7
6	9,2	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3	9,3
7	7,9	8	8,1	8,2	8,2	8,3	8,4	8,5
8	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,4	7,3	7,1
9	9,8	--	9,6	9,5	9,5	9,4	9,2	9
10	9,5	9,5	9,5	9,6	9,6	9,6	9,7	9,7
11	--	7,5	7,5	7,5	7,5	7,6	7,5	7,5
12	10,3	10,7	11,2	11,7	11,9	12,3	12,7	13,9
13	9,8	10,2	10,5	--	--	--	--	--
14	11,5	11,7	12	12,1	12,3	--	--	--
15	10,3	10,6	10,9	11,2	11,4	--	--	--
16	7,7	7,9	8,1	8,3	8,4	--	--	--
17	7,3	7,5	7,6	7,7	7,7	--	--	--
18	7,3	7,5	7,6	7,7	7,9	--	--	--
19	9,4	9,8	10,2	10,6	11,1	11,9	13,1	--
21	7,2	7,5	7,7	7,7	7,7	7,6	7,5	7,3
22	--	--	--	--	13,6	14,2	15	--
23	--	--	--	--	13,5	14,1	14,9	--

Tableau V-7.

Valeurs de R(H) des différents tampons.

T / %	9,6	19,2	28,8	38,4	48,0	58,2	78,4
1	11,29	11,62	11,99	12,40	12,81	13,67	14,51
2	11,30	11,64	12,05	12,39	12,75	13,45	14,14
3	10,87	11,21	11,62	11,99	12,33	13,25	14,15
4	10,28	10,68	11,10	11,51	11,89	12,97	13,85
5	9,99	10,42	10,84	11,33	11,71	12,65	13,42
6	9,57	10	10,41	10,83	11,25	12,21	13,18
7	8,30	8,79	9,31	9,79	10,20	11,29	12,31
8	7,80	8,20	8,69	9,12	9,49	10,16	10,82
9	10,11	10,44	10,79	11,12	11,48	12,12	12,72
10	9,83	10,23	10,69	11,12	11,54	12,50	13,43
11	--	8,19	8,65	9,07	9,48	10,36	11,27
12	10,69	11,47	12,35	13,15	13,94	15,61	17,65

Tableau V-7.

T \ K	9,6	19,2	28,8	38,8	48,5	58,5	68,2	78,4
13	10,09	10,87	11,71	--	--	--	--	--
14	11;88	12,51	13,11	13,70	14,31	--	--	--
15	10,62	11,32	12,04	12,73	13,40	--	--	--
16	7,97	8,66	9,24	9,84	10,39	--	--	--
17	7,65	8,28	8,79	9,25	9,68	--	--	--
18	7,58	8,26	8,73	9,32	9,85	--	--	--
19	9,76	10,52	11,37	12,17	13,11	14,33	--	--
21	7,54	8,24	8,85	9,30	9,67	10,06	10,35	11,02
22	--	--	--	--	15,53	16,61	17,90	--
23	--	--	--	--	15,50	16,53	17,77	--
$H^+ 10^{-2}M$	7,49	8,04	8,55	8,99	9,36	9,73	10;06	10,68
$OH^- 10^{-2}M$	12,57	13,20	13,91	14,77	15,59	16,62	18,08	20,35

ANNEXE VI.

Tableau VI-1.

N°	Indicateur.
1	nitro-2 phénol (k)
2	nitro-3 phénol (k)
3	nitro-4 phénol (k)
5	dinitro-2,4 phénol
6	dinitro-2,5 phénol (k)
7	dinitro-2,6 phénol (k)
8	dinitro-3,4 phénol
9	chloro-2 nitro-4 phénol
10	nitro-4 indazole
11	nitro-5 indazole
12	nitro-6 indazole
13	nitro-7 indazole
14	dinitro-2,4 diphénylamine
15	dinitro-4,4' diphénylamine
16	trinitro-2,4,6 diphénylamine
17	trinitro-2,4,6 chloro-4' diphénylamine
18	trinitro-2,4,6 bromo-4' diphénylamine
19	dinitro-2,4 aniline
	dinitro-2,4 phényl hydrazone/ nitro-4 phényl hydrazone
20/27	acétophénone
21/28	benzophénone
22/29	acétone
23/30	cyclopentanone
24/31	cyclohexanone
25/32	formaldéhyde
26/33	nitro-4 benzaldéhyde

Tableau VI-2.

Mélange eau-BTA.

pK_a des indicateurs à t = 20°C et pente des droites correspondant à la figure VI-5

% BTA en masse	15,1	23,5	32,0	40,7	50,8	60,5	70,5	Pentes
N° 14.....	2,40	2,37	2,37	2,40	2,49	2,65	--	1,0
N° 15.....	2,75	2,74	2,75	2,87	2,99	3,14	3,38	1,2
N° 21.....	--	1,8	1,8	1,9	2,0	2,2	--	1,15
N° 23.....	1,1	1,2	1,25	1,4	1,6	1,9	2,2	1,7
N°27.....	--	2,7	2,85	2,98	3,22	3,47	3,75	1,65
N°28.....	--	2,82	2,90	3,06	3,30	3,55	3,86	1,7
N°29.....	2,22	2,49	2,68	2,97	3,26	3,58	3,8	1,7
N°30.....	2,30	2,61	2,88	3,09	3,40	3,74	4,3	2,0
N°31.....	1,62	1,96	2,40	2,77	3,10	3,52	4,0	2,2
N°33.....	--	1,77	1,82	1,93	2,06	2,22	2,5	1,25
N°12.....	--	1,07	1,16	1,31	1,49	1,77	2,0	1,6
N°13.....	1,89	1,95	2,04	2,25	2,46	2,80	3,5	1,9
log C(BTA)	0,30	0,48	0,60	0,70	0,78	0,85	0,91	
log C(H_2O)	1,66	1,60	1,54	1,47	1,38	1,27	1,13	

TABLEAU VI. -3 pK_a *des indicateurs.* (W-Py)

	Indicateur	pK (H_2O)	9,6	19,2	28,8	48,5	58,5	68,2	pK (py)
1	nitro-2 phénol (*k*)	7,21 (*a*), 7,23 (*g*)	$2,2_8$		$2,5_9$	$3,2_7$		$4,1_1$	
2	nitro-3 phénol (*k*)	8,42 (*a*), 7,2 (*e*), 8,35 (*g*)	$3,5_3$		$3,8_5$	$4,5_7$		$5,5_7$	12,5 (*e*)
3	nitro-4 phénol (*k*)	7,17 (*a*), 7,14 (*g*)	$2,1_4$		$2,4_5$	$3,0_6$		$3,9_7$	9,19 (*f*)
5	dinitro-2,4 phénol	4,09 (*a*), 3,5 (*e*), 5,22 (*f*), 4,13 (*h*)	-		-			0,50	4 à 4,4 (*e*), 4,00 (*f*), 4 (*i*) et 4,38 (*i*)
6	dinitro-2,5 phénol (*k*)	5,26 (*a*), 4,7 (*e*), 4,735 (*g*)	-			$0,6_7$		$1,3_2$	4,6 à 6,5 (*e*), 5,15 (*f*), 5,76 (*i*)
7	dinitro-2,6 phénol (*k*)	3,77 (*a*), 3,0 (*e*), 3,7 (*d*)	(*d*)		(*d*)	(*d*)		(*d*)	5,20 (*d*), 3,7 à 4,8 (*e*)
8	dinitro-3,4 phénol	4,527 (*g*)			-	$0,6_7$	$1,1_7$	$1,3_7$	
9	chloro-2 nitro-4 phénol		-		- -	$1,1_0$		$2,0_2$	
10	nitro-4 indazole	11,74 (*j*)	$6,7_3$		$6,6_8$	$7,1_2$			
11	nitro-5 indazole	11,86 (*j*)	$6,7_3$		$6,6_7$	$7,0_1$			
12	nitro-6 indazole	11,83 (*j*)	$6,8_3$		$6,7_5$	$7,1_5$			
13	nitro-7 indazole	12,64 (*j*)	$7,6_8$		$7,7_7$	$8,2_7$		$9,1_2$	
11	dinitro-2,4 diphénylamine	13,84 (*b*)	—		$8,0_5$	$8,4_3$		$8,8_2$	
15	dinitro-4,4' diphénylamine	14,08 (*b*), 14,97	—		$8,5_5$	$8,9_3$	$9,1_3$	$9,2_8$	
16	trinitro-2,4,6 diphénylamine	10,38 (*b*), 10,55 (*j*)	$5,0_3$		$4,3_5$	$4,2_0$		$4,1_1$	
17	trinitro-2,4,6 chloro-4' diphénylamine		$4,5_7$		$3,9_3$	$3,7_7$		$3,6_7$	
18	trinitro-2,4,6 bromo-4 diphénylamine		$4,4_2$		$3,8_2$	$3,6_7$		$3,5_7$	
19	dinitro-2,4 aniline	15,00 (*b*)	—		-	$9,7_7$	$9,9_2$	$10,3_2$	
33	nitro-4 phénylhydrazone du nitro-4 benzaldéhyde		-	$7,3_5$	$7,3_6$	$7,6_7$			

Les cotes renvoient aux références bibliographiques

Références bibliographiques du tableau VI-3.

a) R. GABORIAUD, R. SCHAAL et O. FILLAUX - J. Chim. phys., 1969, 66, 730.

b) R. STEWART et J.P. O'DONNEL - J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 493

R. STEWART et J. P. O'DONNEL - Can. J. Chem., 1964, 42, 1681

K. BOWDEN, A. BUCKEY et R. STEWART - J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 947

c) C. H. LANGFORD et R. L. BURWELL - J. amer. chem. Soc.,1960, 82, 1503

d) H. WILSKI et G. KORTUM - Z. phys. Chem., N.F., 1955, 5, 333

e) M. BOS et E. A. M. F. DAHMEN - Anal. Chim. Acta, 1971, 53, 39

f) K. TSUJI et P.J. ELVING - Anal. Chem., 1969, 41, 286

E.J. COREY - J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 1172

g) C. A. STREULI - Anal. Chem., 1960, 32, 407

C.H. JUDSON et J. KILPATRICK - J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 3110

h) S. KERTES - J. chem. Soc., 1955, p. 1263

i) L.M. MUKHERJEE, J.J. KELLY, W. BARANETZKY et J. SICA -J. phys. Chem.,1968,72,34

j) J. LELIEVRE, R. GABORIAUD et R. SCHAAL - J. Chim. phys. 1970, 67, 917

k) J.F. COETZEE et C.D. RICHTIE - Solute solvent interactions, M. Dekker ed., New York, London, 1969

Annexe Chapitre VII.

% BTA	15,1	32,0	40,7	60,5
pK_a	3,3		3,93	3,96
$k.(h^{-1}mole^{-1}.l^{+1})$	0,413	0,615	1,12	2,86

Valeurs de la constante apparente de vitesse à plusieurs longueurs d'onde λ_I ,λ_P ,λ_M dans différents mélanges eau-butylamine.

b_N	0,4	0,1	0,06	0,04	0,01	0,006	0,004	0,002	0,001	% BTA
S^-	0,413	0,101	--	0,046	0,020	--	0,0162	--	0,0145	
m 410	26,4	9,81	--	3,72	1,125	--	0,803	--	0,797	15,1
m 375	26,8	9,07	--	3,68	1,035	--	0,816	--	0,760	
m 320	25,9	9,55	--	3,69	1,29	--	--	--	--	
S^-	---	0,101	0,0615	$0,042_2$	$0,0157_5$	0,013	$0,0117_5$	0,0106	$0,0100_5$	32
m 380	--	7,4	4,75	2,80	0,985	0,85	--	--	--	
m 320	--	--	--	2,78	0,985	0,85	--	--	--	
S^-	0,405	0,101	--	0,041	$0,012_3$	--	$0,00745_5$	--	$0,0055_3$	40,7
m 410	36	12,6	--	4,54	1,43	--	0,994	--	0,834	
m 375	34,2	12,65	--	4,79	1,38	--	0,945	--	0,820	
m 320	34,5	12,6	--	4,13	--	--	0, 912	--	--	
S^-	--	0,101	--	0,0405	0,0104	--	0,005	$0,003_4$	$0,0027_2$	60,5
m 400	--	--	--	9,56	2,87	--	1,35	0,832	0,68	
m 380	--	15,7	--	9,57	2,88	--	1,36	0,839	0,68	
m 320	--	15,4	--	9,45	2,88	--	1,35	0,85	--	

ANNEXE VIII.

A Réduction des quinones.

Le matériel employé est identique à celui qui a été utilisé pour l'étude voltampéromètrique du système ferrocène / ferricinium, mais l'électrode indicatrice est une électrode à goutte de mercure.

Produits employés.

Les différentes quinones étudiées sont des produits Merck ou Schuchardt.

Tableau VIII-1.

Valeurs de $E_{1/2}$(mV) par rapport à l'ECS aqueux.

(Les valeurs entre parenthèses indiquent une valeur moyenne de $E_{1/2}$. Les vagues polarographiques correspondantes ne sont pas nettement dédoublées).

x = 9,6		Q1	Q2	Q6
HNO_3	0,1	- 135	- 440	
"	0,01	- 195	- 510	- 410
T-8		- 220	- 535	- 440
T-6		- 310	- 635	- 545
T-3		- 392	- 690	- 610
OH^-	0,01	- 475		
"	0,1	(- 455)		

x = 19,2		Q1	Q2	Q4	Q6
HNO_3	0,1	- 155	- 462	- 140	
"	0,01	- 215	- 522	- 193	- 440
T-8		- 230	- 545	- 210	- 460
T-6		- 322	- 625	- 285	- 555
T-5		- 360	- 662	- 325	- 575
T-3		- 393	- 688	- 360	
T-14		- 450	-690-736		
OH^-	0,01	(- 485)	-692-767		- 635
"	0,1	(- 510)	-692-798		- 635

Tableau VIII-1.

x = 48,5		Q1	Q2	Q3	Q4	Q5
HNO_3	0,1	- 165	- 455	- 557	- 145	- 495
"	0,01	- 231	- 515	- 615	- 205	- 568
T-6		- 332	- 612	- 722	- 308	- 685
T-3		- 400	- 683	- 780	- 370	- 760
T-1		- 425	- 712	- 807	- 395	- 778
T-12		- 475	(- 730)	(- 817)	(- 437)	- 839
OH^-	0,01	(- 555)	-713-852	-810-925	-413-555	- 975
"	0,1	(- 575)	-705-875	-810-970	-415-605	- 1004

x = 68,2		Q1	Q2	Q3	Q4	Q5
HNO_3	0,1	- 150	- 435	- 535	- 125	- 500
"	0,01	- 230	- 497	- 597	- 190	- 570
T-6		- 360	- 617	- 717	- 307	- 688
T-3		- 415	- 677	- 780	- 372	- 750
T-12		- 540	-725-802	-824-895	-420-500	- 875
OH^-	10^{-3}	- 560	-725-865	-820-927	-422-560	--
"	5.10^{-3}	- 557	-725-905	-819-955	-422-600	- 1003
"	10^{-2}	- 560	-725-918	-825-980	-420-615	- 1010

B Système Ferrocène / Ferricinium.

Nous avons utilisé une électrode indicatrice de platine tournante à la place de l'électrode à goutte de mercure puisque le mur d'oxydation du mercure est très fortement déplacé vers les potentiels réducteurs dans les mélanges d'eau et d'amine. L'ensemble du montage demeure identique à celui qui a été utilisé pour la polarographie.

électrode de référence : ECS aqueuse, "Coleman" ou "Tacussel" séparée de la solution d'étude par un compartiment muni de fritté et contenant le solvant mixte, l'électrolyte et le mélange tampon.

électrode auxiliaire en platine.

ensemble voltampérométrique "Schlumberger" avec enregistreur "Sefram" type Graphinot et millivoltmètre électronique de contrôle "Tacussel" S-6 ou S 70 ASN.
moteur à vitesse variable "Prolabo".

Les solutions sont soigneusement dégazées à l'azote ; un flacon de Durand contenant le solvant S est interposé entre la bouteille de gaz et la cellule.

Produits employés.

ferrocène : Alfa Ventron ou Eastman Kodak, après recristallisation

ferricinium:

tétrachloroferrate Ventron

picrate : préparé selon IM. KOLTHOFF et F.G. THOMAS
J. Chem. Phys. 1965, 69, 3049

nitrate : obtenu en solution aqueuse par barbotage d'oxygène dans une solution nitrique de ferrocène ou par action directe de HNO_3 dilué sur le ferrocène (vers 50°C).

le parabenzène sulfonate a été préparé selon une méthode identique à celle de KOLTHOFF et THOMAS pour le picrate. Le produit n'a pu être obtenu pur et les signaux voltampérométrique indiquent un systéme non réversible.

Tableau VIII-2.

Potentiels de 1/2 vague (oxydation du ferrocène ou réduction du ferricinium(*)) repérés par rapport à l'ENH aqueuse. Milieu : $|H^+| = 0,1$ M.

Butylamine.

x %	7,45	15,1	23,5	32	40,7	50,75	60,5
$E_{1/2}$ mV	425-426*	467	503	529	557	584	619

Pyridine.

x %	0	9,6	28,8	48,5	68,2	78,4	88,4
$E_{1/2}$ mV	392*	410-409*	459-460*	507	559	611	677

Acide acétique.

x %	10,4	20,4	30,3	39,8	49,2	59,2	68,8	78,4	88,4
$E_{1/2}$ mV	432	438	468	478	502	504	526	544	570

C Réduction des cations métalliques.

L'ensemble polarographique est identique à celui qui a été utilisé dans le cas des quinones.

Les produits sont de marque Merck qualité pour analyse.

Tableau VIII-3.

$E_{1/2}$(mV/ECS) des cations.

Mesures du potentiel normal apparent (mV/ECS aqueuse) du Cuivre

pour x = 19,2 ; 38,8 ; 58,5

E° = - 425 ; - 490 ; - 530

W-Py x			Hg^{II}	Cu^{II}	Pb^{II}	Tl^{I}	Cd^{II}	Ni^{II}	Zn^{II}	Co^{II}	S^{+}/S
9,6	HNO_3	0,1	+ 150	-378	- 385	- 445	- 628	- 805	- 1025	- 1085	- 1250
	"	0,01	+ 140	- 374	- 385	--	--	--	- 1032	- 1085	- 1320
		T-6	+ 100	- 372	- 435	- 445	- 645	- 820	- 1065	- 1090	- 1460
		T-5	--	--	- 445	--	--	--	- 1080	--	--
		T-12	+ 60	- 374	- 475	--	- 645	- 820	- 1107	- 1090	- 1540
		T-3	--	--	--	--	--	--	- 1125	- 1085	--
		T-2	+ 20	- 375	- 522	--	- 648	- 820	- 1152	- 1110	- 1580
		T-14	--	--	--	--	--	--	- 1207	- 1142	--
	NaOH	0,01	- 50	(- 145 - 375	--	--	--	--	- 1245	- 1170	- 1650
	"	0,1	- 100	(- 280 - 380	--	- 450	--	--	- 1535	- 1282	- 1720

Tableau VIII-3.

W-Py x		Hg^{II}	Cu^{II}	Pb^{II}	Tl^{I}	Cd^{II}	Ni^{II}	Zn^{II}	Co^{II}	S^{+}/S
	HNO_3 0,1	+ 120	- 460	- 395	- 440	- 670	- 850	- 1050	- 1100	--
	" 0,01	+ 120	--	- 395	--	--	--	- 1050	--	- 1365
	T-6*	--	--	- 405	--	--	--	- 1060	--	--
	T-6	+ 100	- 470	- 427	- 440	- 670	- 867	- 1075	- 1100	- 1450
28,8	T-5	+ 90	--	- 445	--	--	--	- 1087	--	- 1500
	T-3	+ 50	--	- 485	- 440	--	--	- 1120	- 1110	- 1540
	T-12	+ 25	- 480	- 525	- 440	- 680	- 872	- 1160	- 1115	- 1590
	T-14	- 020	--	--	--	- 720	- 875	- 1225	- 1160	- 1620
	NaOH 0,01	- 055	- 480	--	- 445	- 775	- 870	lent	- 1205	- 1670
	" 0,1	- 100	- 483	--	- 445	lent	--	lent	--	- 1700

Tableau VIII-3.

W-Py		Hg^{II}	Cu^{II}	Pb^{II}	Tl^{I}	Cd^{II}	Ni^{II}	Zn^{II}	Co^{II}	S^{+}/S
	HNO_3 0,1	+ 105	- 510	- 400	- 430	- 690	- 875	- 1060	- 1125	- 1280
	" 0,01	+ 103	- 510	- 410	--	- 690	- 880	- 1065	- 1120	--
	T-6	--	--	- 420	--	--	--	- 1075	- 1125	-1450
	T-5	--	--	--	--	--	--	- 1089	--	--
	T-3	50	--	- 420	--	--	--	- 1115	- 1125	- 1510
48,5	T-2	--	--	--	--	--	--	- 1135	--	--
	T-1	20	--	--	--	--	--	- 1145	- 1125	- 1570
	T-19	--	--	--	--	--	--	- 1150	- 1125	--
	T-15	35	--	--	--	--	--	- 1177	--	- 1570
	T-12	0	- 510	--	- 430	- 692	- 875	- 1195	- 1150	- 1600
	T-14	- 35	--	--	--	--	--	- 1220	- 1155	--
	NaOH 0,01	--	--	--	--	- 735	--	--	- 1250	--
	" 0,1	- 165	- 515	--	- 440	- 820	--	--	--	- 1750

Tableau VIII-3.

W-Py x			Hg^{II}	Cu^{II}	Pb^{II}	Tl^{I}	Cd^{II}	Ni^{II}	Zn^{II}	Co^{II}	S^{+}/S
68,2	HNO_3	0,1	+ 85	- 555	- 415	- 425	- 705	- 885	- 1080	- 1140	- 1240
		0,01	+ 80	--	- 420	--	--	--	- 1080	--	--
		T-8	--	--	- 415	--	--	--	- 1080	--	--
		T-6	--	--	--	--	--	--	- 1085	--	--
		T-10	--	--	- 450	--	--	--	- 1083	--	--
		T-4	--	--	- 510	- 425	--	--	- 1225	--	--
		T-3	--	--	--	--	--	--	- 1100	--	--
		T-2	+ 50	--	- 493	--	--	--	- 1113	- 1135	- 1520
		T-1	--	--	--	--	--	--	- 1140	--	--
		T-12	- 45	- 553	- 620	- 425	- 712	- 900	- 1220	--	- 1640
	NaOH	10^{-2}	- 140	--	--	--	--	--	--	--	- 1780

ETUDE PARTICULIERE DES CATIONS METALLIQUES.

Nous allons d'abord examiner le groupe des cations qui ne sont pas très fortement stabilisés par la présence d'amine, c'est à dire dont le E_{π}^{0} peut être considéré comme l'extrapolation de nos mesures de S_{π}^{o}. Hormis le Thallium, ces cations présentent tous deux acidités, qu'elles soient séparées comme pour le zinc et le plomb ou confondues comme pour le cadmium.

Cas du zinc ($Zn\ So_4$).

Dans la pyridine anhydre, les principaux résultats recueillis dans la littérature ne tiennent pas compte des propriétés acidobasiques du cation ni du solvant. La coordination 6 du zinc est admise et le cation est supposé hexa-amminé sauf dans le cas des dérivés halogénés. C'est ainsi qu'ELVING ([4]) a observé 2 étapes mono-électroniques dans la réduction du chlorure de zinc qui se situent à des potentiels très stabilisés par rapport à nos valeurs. Par contre WATTON et coll. ([5]) ne signalent qu'une seule vague en milieu perchlorate, et la valeur $E_{1/2}$ qu'ils publient [repérée par rapport au couple Ag/Ag^{+}, soit -870mV/ECS aqueuse si leur référence est l'électrode normale d'argent ([4])] correspond à un potentiel plus oxydant dans la pyridine que dans l'eau, ce qui signifierait que l'eau est meilleur complexant que l'amine.

Dans les solutions aqueuses de pyridine, plusieurs auteurs ([6,11]) ont étudié par potentiométrie l'évolution du nombre moyen de ligandes Py avec la teneur en amine et déterminé les valeurs de β_{1-4} qui sont sensiblement divergentes selon le sel de zinc considéré et la méthode employée. Il apparaît néanmoins que dès 0,1 M en pyridine le complexe du zinc tétrapyridiné se forme, ce qui est compatible avec nos résultats, puisque ce cation manifeste deux acidités.

Les polarogrammes du zinc présentent des maximums du 1er. ordre dont on peut s'affranchir par addition de gélatine. Les vagues se ralentissent fortement en milieu très basique et les valeurs de $E_{1/2}$ ne sont plus qu'indicatives.

Cas du cadmium ($CdSO_4$).

Les renseignements bibliographiques sur le comportement électrochimique des dérivés pyridinés non halogènés du cadmium sont peu nombreux. PERTHON ([12]) a réalisé des mesures potentiométriques sur des solutions diluées d'amine ($C(Py) < 0,3$ M) et n'observe que 2 coordinats pyridiniques. Les constantes

de stabilité déduites des mesures sont en excellent accord avec les valeurs de BJERRUM ([8]) ou de SUNDARESAN et coll. ([13]). Par ailleurs, SHARMA et GAUR ([9]) déterminent par polarographie la constante β_3 de formation du 3e complexe en milieu plus riche en amine $[C(Py) \leq 1,5\ M]$. Tous ces auteurs ont opéré en milieu "neutre" et il est possible que les 2 acidités non séparées que nous observons aient été interprétées comme la formation du 3e complexe.

Cas du thallium (Tl_2CO_3).

Le thallium (I) a été étudié par ELVING ([4]) dans la pyridine anhydre et la valeur de $E_{1/2}$ publiée par cet auteur est inférieureau potentiel correspondant dans l'eau - ce qui correspond avec nos propres expériences. Dans les domaines d'acidité que nous avons explorés, aucune acidité du cation n'est décelable, ce qui implique que le couple Tl°/Tl^{I} puisse servir de référence dans un solvant mixte donné. Comme de plus, la différence ${}^{Py}\pi^{\circ} - {}^{E}\pi^{\circ}$ vaut 70mV, ce systéme peut être utilisé comme référence indépendante du solvant, au moins en première approximation. Cette nouvelle hypothèse extrathermodynamique peu différente de l'hypothèse initiale de PLESKOV suppose $\Gamma(Tl^{\circ}) = \Gamma(Tl^{+})$; elle conduit à des résultats identiques (à 1,2 unités pH près au maximum) à ceux qui ont été obtenus à partir de la fonction f_H, basée sur l'égalité des coefficients de transferts ioniques $\Gamma(K^{+}) = \Gamma(Cl^{-})$, mais donne des écarts significatifs avec une autre hypothèse de même nature, l'hypothèse de STREHLOW qui suppose $\Gamma(Fc) = \Gamma(Fc^{+})$.

Cas du plomb (acétate et nitrate de plomb).

L'étude polarographique du plomb dans la pyridine anhydre ([4]) ne présente pas de difficultés particulières et nos valeurs de ${}^{S}\pi^{\circ}$ sont très compatibles avec celle qui a été publiée par ELVING ([4]). En solvant mixte fortement basique toutefois, les vagues polarographiques se ralentissent sensiblement et les potentiels $E_{1/2}$ sont très fortement déplacés vers le domaine de réduction. Ceci peut être attribué à la formation d'hydroxydes peu solubles.

Le second groupe de cations que nous allons examiner - Cobalt II Nickel II et Cuivre II - est caractérisé par une très forte stabilisation dès les premiers pourcents en pyridine. De plus, cuivre et nickel ne présentent pas d'acidité dans les solvants étudiés, tandis que deux acidités confondues sont apparentes dans le cas du cobalt. Les hauteurs de vague du cobalt et du nickel décroissent progressivement, à mesure que le milieu devient plus alcalin, jusqu'à ne plus être décelables.

Cas du cobalt ($Co(NO_3)_2$).

Complétant une étude spectrophotométrique ([14]), NAZAROVA et coll. ([6]) ont précisé par potentiométrie le nombre moyen de coordinats pyridiniques sur le nitrate de cobalt en solution aqueuse diluée. Les constantes de stabilité ont été comparées aux valeurs d'autres auteurs ([8,15]). Il apparaît que le composé tétra-amminé se forme dès C(Py) $\simeq$ 0,15 M. De leur côté SUNDARESAN et coll. ([13]) ont montré, par une méthode analogue l'existence de cinq complexes et publié les valeurs de β_{1-5}.

Les polarogrammes du Co II ont été tracés par WATTON et coll. ([5]) en milieu perchlorique, dans la pyridine pure. La discussion des résultats obtenus est reportée au cas du Nickel.

Cas du Nickel ($Ni(NO_3)_2$).

Le nickel (II) donne avec les amines des complexes colorés et la littérature est très riche en études diverses sur les dérivés pyridiniques ([18]). Nous nous limiterons à la bibliographie récente traitant du comportement électrochimique des complexes non halogénés.

Un travail considérable a été effectué par TUR'YAN et coll. ([16]), par KEMULA et coll. ([17]) pour préciser le rôle de la pyridine dans le mécanisme de réduction des ions nickel. Des phénomènes catalytiques et cinétiques ont été invoqués pour justifier l'existence d'une prévague polarographique, dont l'importance décroit à mesure que C(Py) augmente. Nous avons opéré en milieu C(Py) $\geq$ 1 M et ne l'avons pas observée.

L'essentiel des études polarographiques ou potentiométriques ([8,10,12,14,16,17]) ont d'ailleurs été réalisées presque exclusivement en solution aqueuse diluée et les résultats récents s'accordent sur les valeurs des constantes β_1 β_2 β_3...Comme pour ce cation le graphe $\Delta E_{1/2} = f$ [log C(Py)] n'est pas rigoureusement linéaire, nous n'avons pu tenter de déterminer le nombre de coordinats moyen Py, mais les résultats obtenus par BERTHON ([12]) laissent supposer que $\bar{n} > 2$.

Le nickel a été étudié par polarographie dans la pyridine anhydre par WATTON ([5]) et coll., mais pas plus que dans le cas du zinc ou du cobalt, les valeurs de $E_{1/2}$ publiées par cet auteur ne sont compatibles avec les nôtres. Toutefois les écarts entre les potentiels du Nickel, du Zinc et du Cobalt sont en bon accord avec nos mesures, ce qui indique une erreur systématique sur le potentiel de l'électrode de référence.

Cas du Cuivre ($CuSO_4$).

Avec celui du nickel, les systémes du cuivre et de la pyridine ont été les plus largement étudiés ([19- 24], [8], [10]) et les valeurs des constant β déterminées. Parmi les cations examinés, le cuivre II est celui dont le E° varie le plus fortement avec la teneur en amine et le graphe $\Delta E^\circ = f[\log C(Py)]$ donne un indice de coordination moyen voisin de 4.

BIBLIOGRAPHIE

4) A. CISAK et P.J. ELVING - J. Electrochem. Soc. 1963, 110, 160.

5) G.H. AYLWARD, R.W. LEE et E. C. WATTON - J. Chem. Soc. D 1970, 1594.

6) L.V. NAZAROVA, L.V. SUK, G.V. BUDU et G.V. TATAROVA - Russ. J. Inorg Chem. 1969, 14, 1254

7) A.G. DESAI et M.B. KABADI - J.Inorg. Nucl. Chem. 1966, 28, 1279

8) J. BJERRUM - Chem. Rev. 1950, 46, 381

9) V.K. SHARMA et J.N. GAUR - J. Electroanal. Chem. 1965, 9, 321

10) G. FARAGLIA, F.J.C. ROSSOTTI et H.S. ROSSOTTI - Inorg.Chem. Acta 1970, 4, 4

11) E.M. KHAIRY et M.M. KHATER -J. Electroanal. Chem. 1970, 24, 195

12) G. BERTHON et C. LUCA - Chimie Anal. 1971, 53, 40

K. HOUNGBOSSA et G. BERTHON - C. R. Acad. Sc. 1971, 273C, 1247

13) R. SUNDARESAN, S.C. SARAIYA et A.K. SUNDARAM - Proc. India Acad. Sc. Sect. A 1967, 66, 246

14) L.V. NAZAROVA et A.V. ABLOV - Zh. Neorg. Khim. 1957, 2, 2575 et 1959, 11, 2480

15) Ya.I. TUR'YAN et E.O. RUVINSKII - Soviet. Electrochemistry 1968, 4, 193

16) Ya. I. TUR'YAN et coll. - Zh. Fiz. Khim. (1957, 31, 1976 et 2200 (1964, 39, 257 (1970, 44, 2492

Elektrokimiya 1966, 2, 1185 et 1971, 4, 483

J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem. 1969, 23, 69 et 1970, 28, 381

17) W. KEMULA et coll. - Bull. Acad. Sc. Pol. 1965, 13, 493

J. Electroanal. Chem. 1965, 10, 387

18) A.V. ABLOV et L.V. NAZAROVA - Zhur. Neorg. Khim. 1957, 2, 53

19) J. BJERRUM - Acta Chem. Scand. 1964, 18, 843

20) A.K. GUPTA - J. Chem. Soc. 1952, 3473

21) S.L. GUPTA et M.K. CHATTERJEE - Rev. Polar. 1967, 14, 198

22) D.D. PERRIN et C.H. HAWKINS - Proc. Austr. Conf. Electrochem. 1st. Sydney 1963 p. 115

23) Z. HLADKY et J. VRESTAL - Coll. Czech. Chem. Comm. 1959, 34, 1098

24) V. MIHAILOVA - Dokl. Bulg. Acad. Nauk. 1968, 21, 1291

ACADÉMIE DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS VI

4, Place Jussieu - 75230 PARIS-CEDEX 05

SERVICE DE LA SCOLARITE

Bureau des Enseignements du 3e cycle

TÉLÉPHONE : 336-25-25 - 326-12-21

PERMIS D'IMPRIMER

DOCTORAT : ES SCIENCES

THESE DE : PHYSIQUES

NOM : Monsieur BRISSET

Prénoms : Jean-Louis

né le 3 Novembre 1940 à Paris Dépt : Seine

1ère THESE : " Acido- basicité, Oxydo-réduction et complexation dans les mélanges eau- amine ".

2e THESE (Propositions faites par l'Université) :

PRESIDENT. M. SOUCHAY

EXAMINATEURS. MM. TALBOT
SCHAAL
TREMILLON

ACADÉMIE DE PARIS
UNIVERSITÉ PARIS VI

Vu et Approuvé

PARIS, le 26 JUIN 1973

Le Président

de l'Université de PARIS VI